

УДК 541.123.7

ХИМИЯ

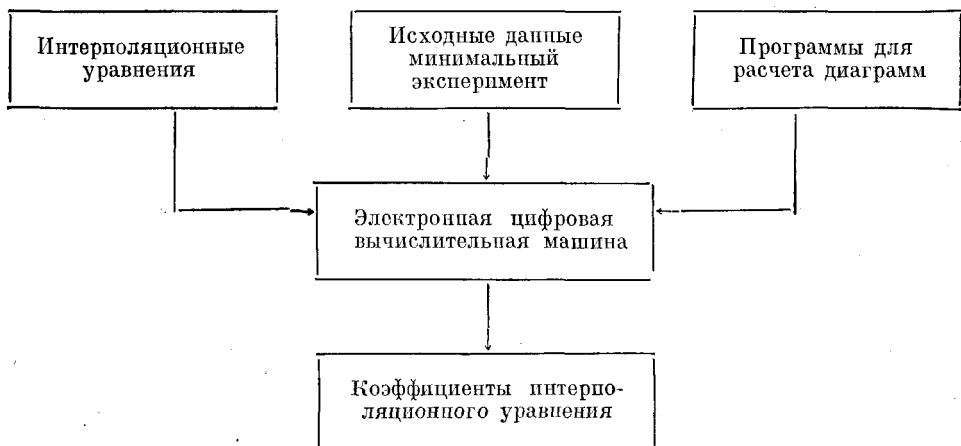
В. И. ПОСЫПАЙКО, В. Н. ПЕРВИКОВА, В. Я. ВОЛКОВ

**АЛГОРИТМ И ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭЦВМ ПО РАСЧЕТАМ
ПОВЕРХНОСТЕЙ ЛИКВИДУСА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 9 VIII 1974)

Исследования строения и метрических зависимостей диаграмм состояния систем, в особенности многокомпонентных, представляют большие трудности как по затрате времени, так и своей значительной сложностью. Применение ЭЦВМ существенно упрощает решение этих задач, что особенно важно при серийных исследованиях, расчетах различных технологических процессов и при развитии экспресс-методов. Например, по ряду экспериментальных точек можно быстро, в некотором приближении, определить температуры поля фигуративных точек, моновариантных кривых, невариантных точек.

Алгоритм для расчета диаграмм состояния можно представить в виде следующей блок-схемы:



Рассмотрим расчет на примере тройных систем. Для расчета поверхностей ликвидуса тройных солевых систем были использованы интерполяционные уравнения, ранее выведенные авторами (1):

а) в параболическом приближении

$$T = a_0 x_1^2 + a_1 x_2^2 + a_2 x_1 + a_3 x_2 + a_4,$$

где T — температура кристаллизации, x_1, x_2 — концентрации компонентов;

б) в идеальном приближении

$$T = \frac{[1 - 2(x_1 + x_2)]f_3 + 2x_1f_1 + 2x_2f_2}{\rho - R\{[1 - 2(x_1 + x_2)]\ln(1 - x_1 - x_2) + 2x_1 \ln x_1 + 2x_2 \ln x_2\}},$$

где ρ принималось равным 1, а $R = 1,9873$;

в) в регулярном приближении

$$T = \frac{[1 - 2(x_1 + x_2)]f_3 + 2x_1f_1 + 2x_2f_2 + f_c[2 - 3(x_1 + x_2)]x_1x_2}{\rho - R\{[1 - 2(x_1 + x_2)]\ln(1 - x_1 - x_2) + 2x_1 \ln x_1 + 2x_2 \ln x_2\}}$$

где $\rho = 1$.

Таблица 1

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_1 KF	0,0487	0,1293	0,1951	0,0732	0,1219	0,2683	0,1829	0,0244	0,0732	0,2023
x_2 KJ	0,1536	0,0732	0,139	0,2634	0,3341	0,1805	0,3658	0,0366	0,1219	0,1219
$T_{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	700	700	650	650	600	600	550	750	700	650
$T_{\text{расч}}$	701,76	699,04	649,17	647,9	595,74	599,53	554,15	748,52	704,4	649,79
$P, \%$ откл.	-0,25	0,13	0,12	0,32	0,71	0,07	-0,75	0,19	-0,62	0,03

Таблица 2

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_1 LiF	0,1492	0,0746	0,2798	0,1492	0,3545	0,0373	0,2052	0,0933	0,3918	0,1119
x_2 NaF	0,0373	0,1119	0,0746	0,2332	0,1306	0,1735	0,1772	0,2798	0,0746	0,0933
$T_{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	700	700	600	600	500	700	600	600	500	700
$T_{\text{расч}}$	705,72	720,89	590,97	602,41	517,32	692,02	599,83	594,5	501,23	696,77
$P, \%$ откл.	-0,81	-2,98	4,83	-0,4	-3,46	1,14	0,02	0,91	-0,24	0,46

Таблица 3

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_1 NaCl	0,2558	0,0465	0,2325	0,3953	0,4767	0,3535	0,4419	0,1163	0,3488	0,2093
x_2 BaCl ₂	0,0465	0,2325	0,193	0,0348	0,0697	0,186	0,1163	0,186	0,093	0,1046
$T_{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	700	700	600	600	500	500	500	700	600	700
$T_{\text{расч}}$	705,58	700,12	607,77	698,29	512,49	501	489,23	696,9	592	697,1
$P, \%$ откл.	-0,79	-0,01	-1,29	0,28	-2,49	-0,2	2,15	0,43	1,33	0,41

Исходные данные считывались с диаграмм ликвидуса реальных систем⁽²⁾.

Программы для расчета коэффициентов уравнений были составлены на я.а.п. (язык автоматического программирования) для электронно-цифровых вычислительных машин «Наири-2». Машина печатала коэффициенты уравнения, расчетные значения температур в заданных точках и процент отклонения расчетной величины от экспериментальной.

В разработанной программе использованы следующие характеристики: d — количество экспериментальных точек, b, c — концентрации компонентов, e — температура кристаллизации. Так как d ($d \geq 5$) принимает любое целочисленное значение, то программу можно применить для расчета поверхности ликвидуса но любому количеству экспериментальных точек. При расчете тройных диаграмм состояния принималось $d=10$.

Рассмотрим расчет поверхности ликвидуса для системы K||F, Cl, J поля кристаллизации KCl в параболическом приближении. Уравнение поверхности ликвидуса имеет вид:

$$T = -316,9x_1^2 - 361,9x_2^2 - 318,4x_1 - 259,8x_2 + 766,5.$$

Остальные результаты сведены в табл. 1.

Расчет поверхности ликвидуса для системы Li, Na, Rb||F поля кристаллизации RbF в идеальном приближении. Уравнение поверхности ликвидуса имеет вид:

$$T = \frac{[1 - 2(x_1 + x_2)] 1099,5 + 2633,7x_1 + 4447,9x_2}{1 - R\{[1 - 2(x_1 + x_2)] \ln(1 - x_1 - x_2) + 2x_1 \ln x_1 + 2x_2 \ln x_2\}}.$$

Остальные результаты сведены в табл. 2.

Расчет поверхности ликвидуса для системы Na, Ce, Ba||Cl поля кристаллизации CeCl_3 в регулярном приближении. Уравнение имеет вид:

$$T = \frac{[1-2(x_1+x_2)]1431,8+2330,1x_1+5781,4x_2+23028,4[2-3(x_1+x_2)]x_1x_2}{1-R\{[1-2(x_1+x_2)]\ln(1-x_1-x_2)+2x_1\ln x_1+2x_2\ln x_2\}}$$

Остальные результаты сведены в табл. 3.

Предложенный алгоритм расчета поверхностей ликвидуса применен для целого ряда систем. В большинстве систем (порядка 20) установлен малый процент расхождения расчетов с экспериментальными данными (0, %: -1 %) и лишь в некоторых системах он составил значительную величину (³). Таким образом, применение ЭЦВМ и расчеты по предложенным программам позволяют значительно сократить объем экспериментальных работ при исследовании многокомпонентных систем.

Всесоюзный заочный
политехнический институт
Москва

Поступило
12 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Посыпайко, В. Н. Первинова, В. Я. Волков, ДАН, т. 220 № 1 (1974).
² Н. К. Воскресенская, Справочник по плавкости солевых систем, т. 2, Изд. АН СССР, 1961.
³ K. Nishihara, V. Shimizu, S. Katori, J. Electrochem. Soc. Japan, v. 48, 179 (1950).