

П  
Р24

ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

---

# ***РАСПЛАВЫ***

## **5**

**Сентябрь - Октябрь**



**“НАУКА”**

---

**2012**

---

*Журнал издается под руководством  
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Редакционная коллегия

Н.М. БАРБИН, Б.А. БАУМ, А.Н. ВАТОЛИН, Г.П. ВЯТКИН, Б.Р. ГЕЛЬЧИНСКИЙ,  
К.В. ГРИГОРОВИЧ, В.А. ГРИГОРЯН, Ю.П. ЗАЙКОВ, Х.Б. КУШХОВ, В.И. ЛАДЬЯНОВ,  
Л.И. ЛЕОНТЬЕВ, Н.А. ЛОГИНОВ (ответственный секретарь),  
А.Г. МОРАЧЕВСКИЙ, Э.А. ПАСТУХОВ (зам. главного редактора),  
В.А. ПОЛУХИН, П.С. ПОПЕЛЬ, С.П. РАСПОПИН,  
В.П. СТЕПАНОВ, В.А. ХОХЛОВ (зам. главного редактора)

Главный редактор Н.А. ВАТОЛИН

И.о. заведующего редакцией Н.Н. Юнцевич

УДК 669.447+519.4

© 2012 г. П. А. Архипов<sup>1</sup>, С. И. Кумков, Ю. Р. Халимуллина, А. С. Холкина**ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ СВИНЦА В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ Pb–Sb И Pb–Bi**

Методами наименьших квадратов и интервального анализа проведена оценка активности свинца в его сплавах с висмутом и сурьмой. Показано, что интервальный метод обработки результатов позволяет рассчитывать гарантированные интервалы оцениваемых параметров зависимости термодинамических функций и фактический уровень суммарных измерительных погрешностей.

*Ключевые слова:* свинец, активность, сплав, интервальный анализ.

На основании термодинамических данных о двойных системах Pb–Sb и Pb–Bi с разным процентным содержанием сурьмы или висмута проведена оценка активности свинца в сплавах. Оценивание выполняется при наличии погрешностей измерений эдс электролитической ячейки и температуры расплава. Возможны малые хаотические искажения замеров из-за погрешности эксперимента. Выборка замеров имеет небольшой объем, погрешности измерений ограничены по модулю, их вероятностные характеристики известны неточно. Для получения наиболее полной информации о зависимости активности свинца от температуры при разном процентном содержании второго компонента системы, оценивание выполняется как стандартным статистическим методом (МНК), так и методами интервального анализа.

**УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ**

Для организации электрорафинирования сплавов свинец–сурьма и свинец–висмут в ионных средах нужны знания электрохимического поведения свинца в этих системах в условиях ведения процесса. Диаграмма состояния сплава Pb–Sb представляют собой систему с одной эвтектикой ( $T_{\text{пл}} = 247^\circ\text{C}$ , 13 мас. % Sb) без образования химических соединений. Диаграмма состояния системы Pb–Bi имеет химическое соединение, которое образуется при  $184^\circ\text{C}$  и распадается при  $-46^\circ\text{C}$ . Между данным соединением и Bi кристаллизуется эвтектика при температуре  $125^\circ\text{C}$  и содержании 56 мол. % Bi [1].

В настоящей работе активность свинца в сплавах Pb–Bi, содержащих от 20 до 80 мол. % Pb, определили, измеряя электродвижущие силы гальванического элемента в интервале температур от 720 до 860 К:



где СУ – стеклоуглерод.

Для сравнения оценили активность свинца в сплавах Pb–Sb по экспериментальным данным, полученным ранее [2] для гальванического элемента:



Электролитическая ячейка представляла собой герметизированный кварцевый стакан, куда поместили алундовый тигель с расплавленным свинцом и электролитом KCl–PbCl<sub>2</sub> (50 : 50 мол. %) – отрицательный полуэлемент. Положительный полуэлемент состоит из электролита KCl–PbCl<sub>2</sub> (50 : 50 мол. %) и сплавов висмута марки Bi0 и свинца С1.

<sup>1</sup>arh@ihte.uran.ru.



Электролиты полуэлементов разделили пористой диафрагмой. Токоподводы к металлическим электродам осуществили при помощи стержней из стеклоуглерода, экранированных от расплава алундовыми соломками.

Для приготовления электролитов использовали реактивы марки ЧДА, дополнительно очищенные и обезвоженные. Подаваемый в электролитическую ячейку аргон предварительно обезвожили пропусканием через концентрированную серную кислоту и хлористый кальций.

Измерение температуры осуществили с помощью калиброванной хромель-алюмелевой термопары. Максимальная (по модулю) погрешность замера температуры составила  $\pm 3$  К. Измерения эдс провели с помощью мультиметра с входным импедансом порядка 10 МОм. За достоверные значения равновесного потенциала считали такие, которые в течение 60 мин оставались постоянными. Номинальная (по модулю) погрешность измерения эдс составила 0.0001 В.

Однако в экспериментах отмечалось наличие малой хаотической составляющей погрешности измерения. Вследствие этого при обработке каждой выборки замеров (для каждого фиксированного процентного содержания висмута) по специальным алгоритмам [5, 6] дополнительно оценили модуль  $e_{\max}$  суммарной погрешности, который использовали далее при интервальном оценивании активности свинца в этой выборке.

Состав исследуемых сплавов контролировали до и после эксперимента атомно-абсорбционным анализом. Изменения состава сплавов не обнаружены в пределах погрешности метода.

Политермы эдс концентрационных цепей имеют прямолинейный вид, и структура каждого замера эдс в общем виде описывается:

$$E = A + (R/Fz)\ln(a)T + e, \{T_n, E_n, n = 1, N\}, \quad (3)$$

$$|e| \leq e_{\max}, |t| \leq t_{\max}, z = 2,$$

где  $E$  – эдс ячейки (В) замеряется с суммарной погрешностью  $|e| \leq e_{\max}$ ;  $R = 8.314$  – константа, Дж/(моль·К);  $F = 96495$  – константа, Кл/моль;  $z$  – фиксированная валентность свинца в расплаве;  $T$  – температура расплава, известная с погрешностью  $|t| \leq t_{\max}$ ;  $a$  – активность свинца в сплаве, величина, подлежащая оцениванию;  $A$  – постоянная составляющая;  $\{T_n, E_n, n = 1, N\}$  – выборка зашумленных замеров эдс;  $n$  – номер замера;  $N$  – объем выборки.

Для обработки подобных экспериментальных данных обычно применяются стандартные статистические методы, аналогичные [3, 4] и основанные на знании законов распределения погрешностей измерений. В исследуемом случае эта информация известна неточно, результат измерения подвержен также возможным малым хаотическим возмущениям ввиду погрешностей эксперимента, а, кроме того, выборки замеров коротки из-за сложности его проведения. Поэтому наряду с использованием стандартного метода наименьших квадратов (МНК) для оценивания активности и возможного интервала ее значений целесообразно применить методы интервального анализа [5, 6]. Для этого была разработана методика, развивающая интервальные алгоритмы обработки информации [7] для решения практических задач оценивания.

**Формулировка задачи.** В указанных условиях неопределенности характеристик измерительных погрешностей требуется оценить интервал допустимых значений активности свинца в двойной системе на основе стандартного и, для сравнения, интервального подходов.

## ПРОЦЕДУРЫ ИНТЕРВАЛЬНОГО ОЦЕНИВАНИЯ

Неопределенность измерения эдс формализуется с помощью интервала неопределенности ее замера (ИНЗ)

$$[E]_n = [{}_{-}E_n, {}^{+}E_n] : {}_{-}E_n = E_n - e_{\max}, {}^{+}E_n = E_n + e_{\max}, \quad (4)$$

где  ${}_{-}E_n, {}^{+}E_n$  – нижняя и верхняя границы ИНЗ замера эдс;  $e_{\max}$  – ограничение на максимальное значение суммарной погрешности замера.

Аналогично, неопределенность измерения температуры формализуется с помощью интервала неопределенности ее замера (ИНЗ)

$$[T]_n = [{}_{-}T_n, {}^{+}T_n] : {}_{-}T_n = T_n - t_{\max}, {}^{+}T_n = T_n + t_{\max}, \quad (5)$$

где  ${}_{-}T_n, {}^{+}T_n$  – нижняя и верхняя границы ИНЗ замера температуры;  $t_{\max}$  – ограничение на максимальное значение погрешности ее замера.

На плоскости зависимости неопределенности (4) и (5) образуют набор двумерных множеств (неопределенности)

$$[E]_n \times [T]_n, n = 1, N. \quad (6)$$

В силу неопределенностей (4) и (5) измерений, зависимость (3) в интервальной форме принимает вид

$$[E]_n = [A] + [B][T]_n, \{n = 1, N\}, \quad (7)$$

$$[B] = (R/Fz)[\ln(a)], \quad (8)$$

а набор соотношений (6) дает систему линейных интервальных уравнений относительно значений неизвестных коэффициентов  $A$  и  $B$ .

Пара  $(A, B)$  значений коэффициентов является допустимой, если соответствующая прямая (3) проходит через двумерные множества неопределенности  $[E]_n \times [T]_n$  для всех  $n = 1, N$ . Множество  $I(A, B)$  всех допустимых пар коэффициентов  $A$  и  $B$  принято называть его информационным множеством [5–7].

Для случая линейной зависимости (3) и (7), информационное множество строится точно. Технология его построения [5, 6] заключается в следующем. Для каждой пары  $[E]_i \times [T]_i$  и  $[E]_j \times [T]_j$  множеств неопределенности с номерами  $i = 1, N - 1$  и  $j = i + 1, N$ , строится парциальное информационное множество  $G_{ij}(A, B)$  значений коэффициентов  $A$  и  $B$ , допустимых (в указанном смысле) для этой пары множеств неопределенности:

$$G_{ij}(A, B) = \{A, B : E_i = A + BT_i \in [E]_i \times [T]_i \text{ и } E_j = A + BT_j \in [E]_j \times [T]_j\}. \quad (9)$$

Парциальное информационное множество (9) имеет вид выпуклого многоугольника на плоскости коэффициентов  $A$  и  $B$ .

Искомое информационное множество  $I(A, B)$  находится как пересечение всех парциальных информационных множеств заданной выборки замеров:

$$I(A, B) = \bigcap_{ij} G_{ij}(A, B) \text{ при } i = 1, N - 1, j = i + 1, N. \quad (10)$$

Информационное множество (10) получается в виде выпуклого многоугольника с линейными границами на плоскости оцениваемых коэффициентов  $A$  и  $B$ .

Предусмотрены алгоритмы, обеспечивающие устойчивость и сходимость указанных процедур расчета информационных множеств  $I(A, B)$  и интервалов активности. Так, если пересечение (10) пусто, то это говорит о несовместности набора (6) множеств неопределенности, т.е. о наличии искаженных измерений (выбросов) замеров. В этом случае по специальным алгоритмам [5, 6] производится анализ несовместной выборки, искаженные замеры выявляются и удаляются.



Таблица 1

Оценки фактического уровня суммарной ошибки  $e_{\max}^*$  (мВ) измерения эдс для равновесных потенциалов жидких сплавов Pb–Sb в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>

$N_{\text{Pb}}$ , мол. %	95	90	70	47	40	25
$e_{\max}$ , мВ	0.18	0.25	0.40	0.83	0.42	0.93

Таблица 2

Оценки фактического уровня суммарной ошибки  $e_{\max}^*$  (мВ) измерения эдс для равновесных потенциалов жидких сплавов Pb–Bi в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>

$N_{\text{Pb}}$ , мол. %	74	56	35	18
$e_{\max}$ , мВ	0.35	0.28	0.64	0.85

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Выполнена обработка серии выборок зашумленных экспериментальных данных, полученных при разной температуре и при различном процентном содержании второй компоненты в указанных двойных системах Pb–Sb и Pb–Bi.

На первом шаге обработки каждой выборки замеров (для каждого фиксированного процентного содержания свинца) по специальным интервальным алгоритмам [5, 6] оценивался модуль  $e_{\max}$  суммарной погрешности измерения эдс. Напомним, что эта суммарная погрешность обусловлена как, собственно погрешностью измерения, так и малыми хаотическими возмущениями при выполнении эксперимента.

В табл. 1 приведены оценки фактического уровня  $e_{\max}^*$  суммарной погрешности в измерениях эдс для равновесных потенциалов жидких сплавов Pb–Sb в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>. Аналогичные оценки фактического уровня  $e_{\max}^*$  суммарной погрешности в измерениях эдс были найдены для равновесных потенциалов жидких сплавов Pb–Bi в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub> (табл. 2). Анализ оценок табл. 1 и 2 позволяет сделать вывод о наличии в замерах хаотических возмущений очень малого уровня, т.е. о тщательности проведения экспериментов. Эти оценки с запасом применяются далее при интервальной обработке данных экспериментов; так, в расчетах информационных множеств (10) использовалась величина  $e_{\max} = 2$  мВ, а максимальная погрешность измерения температуры задавалась  $t_{\max} = 3$  градуса.

Алгоритмы и соответствующие программы обрабатывались на большом объеме экспериментальных данных. На рис. 1 и рис. 2 приведены зависимости эдс от температуры при разном процентном содержании свинца в двойной системе Pb–Sb и Pb–Bi, соответственно. Для иллюстрации высокого качества экспериментальных данных интервалы неопределенности (жирные вертикальные отрезки разной длины) замеров эдс для каждой выборки соответствуют оценкам фактического уровня  $e_{\max}^*$  суммарной погрешности из табл. 1 и 2.

Из рис. 1 и 2 видно, что политермы хорошо описываются прямыми, и зависимость  $E(T) = f(T)$  заведомо может считаться линейной (пунктирные линии), а интервалы неопределенности замеров хорошо укладываются относительно этих прямых линий.

Оценка множества  $I(A, B)$  допустимых значений коэффициентов выполнялись для описывающей функции (3) и интервального уравнения (7). Отметим, что вследствие ка-

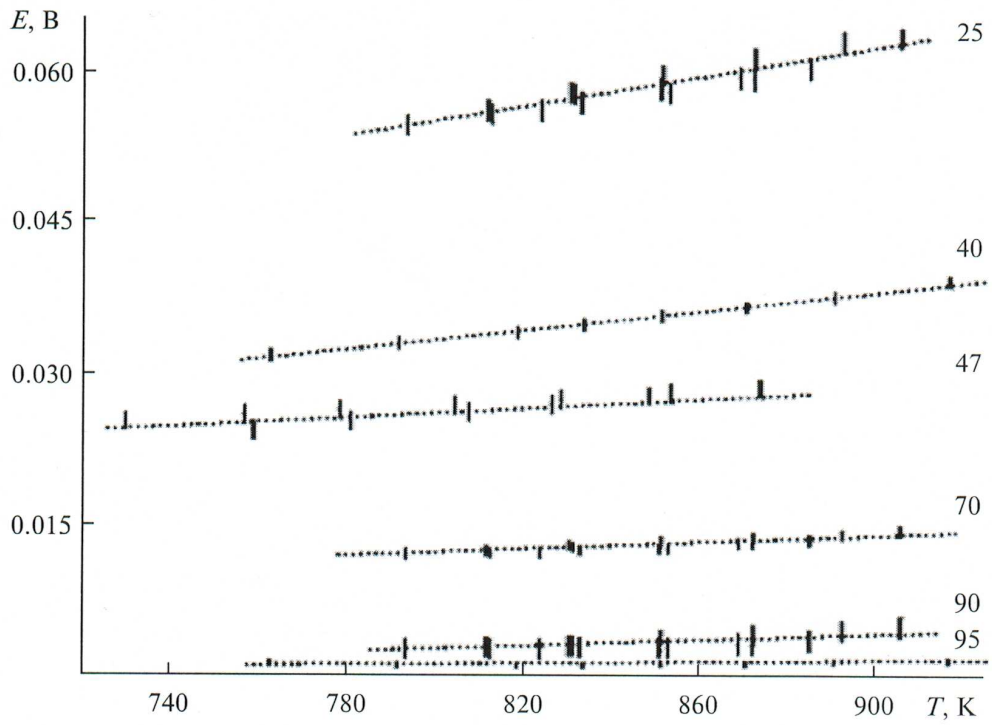


Рис. 1. Зависимость эдс ячейки от температуры при 25, 40, 43, 70, 90 и 95 мол. % Pb в системе Pb—Sb.

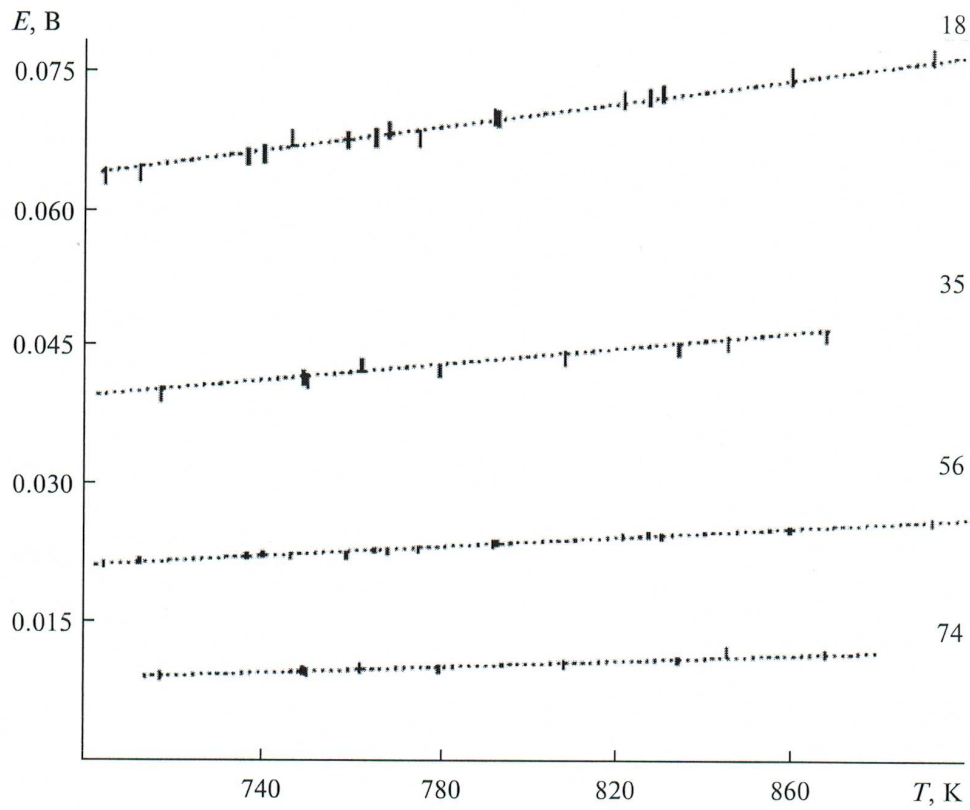


Рис. 2. Зависимость эдс ячейки от температуры при 18, 35, 56 и 74 мол. % Pb в системе Pb—Bi.

Таблица 3

Уравнения температурных зависимостей эдс ( $E$ , мВ) по интервальному оцениванию и по МНК для равновесных потенциалов жидких сплавов Pb–Sb в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>

$N_{\text{Pb}}$ , мол. %	По интервальным оценкам $E(T) = A^* + B^*T$ , мВ	По МНК $E(T) = A^{\text{МНК}} + B^{\text{МНК}}T$ , мВ
95	$-0.4 + 6.75 \cdot 10^{-3} T$ [A] = [–21.3; 20.5] [B] = [–2.23 · 10 <sup>–2</sup> ; 2.27 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 1.61$	$-0.3 + 2.41 \cdot 10^{-3} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 0.34$
90	$-2.1 + 6.68 \cdot 10^{-3} T$ [A] = [–23.1; 18.7] [B] = [–1.83 · 10 <sup>–2</sup> ; 3.16 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 1.6$	$-2.7 + 7.26 \cdot 10^{-3} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 0.41$
70	$-2.6 + 1.91 \cdot 10^{-2} T$ [A] = [–31.4; 26,1] [B] = [–1.47 · 10 <sup>–2</sup> ; 5.31 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 1.60$	$-2.6 + 1.89 \cdot 10^{-2} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 0.80$
47	$6.4 + 2.56 \cdot 10^{-2} T$ [A] = [–12.4; 25.2] [B] = [1.83 · 10 <sup>–3</sup> ; 4.93 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 1.15$	$5.7 + 2.66 \cdot 10^{-2} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 1.47$
40	$-4.5 + 4.78 \cdot 10^{-2} T$ [A] = [–12.3; 25.2] [B] = [2.38 · 10 <sup>–2</sup> ; 7.21 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 1.49$	$-4.9 + 4.81 \cdot 10^{-2} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 0.54$
25	$-2.8 + 7.26 \cdot 10^{-2} T$ [A] = [–26.0; 20.3] [B] = [4.56 · 10 <sup>–2</sup> ; 9.96 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 0.71$	$-4.7 + 7.47 \cdot 10^{-2} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 2.16$

чественного проведения эксперимента средние зависимости (пунктирные прямые), рассчитанные по интервальному оцениванию и по МНК практически близки (табл. 3).

В табл. 3 и 4 приведены уравнения эдс для разных концентраций свинца в системах Pb–Sb и Pb–Bi в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>. Там же даны уравнения  $E(T) = A^* + B^*T$  для средних значений коэффициентов  $A^*$  и  $B^*$ , являющихся средними точками соответствующих информационных множеств  $I(A, B)$ . Приведены также безусловные интервалы (внешние оценки информационного множества) коэффициентов [A] и [B] и полуширина  $\Delta A^*$  сечения информационного множества при значении коэффициента  $B^*$ .

Для сравнения приведены уравнения  $E(T) = A^{\text{МНК}} + B^{\text{МНК}}T$  прямых, коэффициенты  $A^{\text{МНК}}$  и  $B^{\text{МНК}}$  которых были найдены на основе использования метода наименьших квадратов по описывающей функции (3). Приводится также стандартная оценка  $3\sigma^{\text{МНК}}$  (по МНК) рассеяния замеров  $E_n$  эдс относительно аппроксимирующей прямой  $E(T) = A^{\text{МНК}} + B^{\text{МНК}}T$ .

Подход на основе интервального оценивания дает более полную информацию о фактических значениях параметров процесса и успешно работает при малой длине выборки



Таблица 4

Уравнения температурных зависимостей эдс ( $E$ , мВ) по интервальному оцениванию и по МНК для равновесных потенциалов жидких сплавов Pb–Bi в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>

$N_{\text{Pb}}$ , мол. %	По интервальным оценкам $E(T) = A^* + B^*T$ , мВ	По МНК $E(T) = A^{\text{МНК}} + B^{\text{МНК}}T$ , мВ
74	$-1.80 + 1.56 \cdot 10^{-2} T$ [A] = [–22.1; 18.4] [B] = [–1.00 · 10 <sup>–2</sup> ; 4.12 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 1.44$	$-3.2 + 1.74 \cdot 10^{-2} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 0.75$
56	$4.9 + 2.34 \cdot 10^{-2} T$ [A] = [–11.4; 21.3] [B] = [2.84 · 10 <sup>–3</sup> ; 4.41 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 1.48$	$3.83 + 2.48 \cdot 10^{-3} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 0.44$
35	$10.8 + 4.07 \cdot 10^{-2} T$ [A] = [–8.8; 30.3] [B] = [1.59 · 10 <sup>–2</sup> ; 6.55 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 1.29$	$11.53 + 3.99 \cdot 10^{-2} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 1.14$
18	$16.7 + 6.93 \cdot 10^{-2} T$ [A] = [2.9; 30.4] [B] = [4.95 · 10 <sup>–3</sup> ; 8.45 · 10 <sup>–2</sup> ] $\Delta A^* = 0.80$	$14.83 + 6.93 \cdot 10^{-2} T$ $3\sigma^{\text{МНК}} = 1.16$

экспериментальных данных как в случае исследования системы Pb–Sb (табл. 3), так и в случае системы Pb–Bi (табл. 4). Кроме того, в отличие от стандартного МНК, также имеется возможность фактического уровня суммарных измерительных погрешностей и конструктивного учета информации об их величинах.

На рис. 3 приведен пример расчета информационного множества  $I(A, B)$  коэффициентов для концентрации 18 мол. % Pb в системе Pb–Bi. Здесь приняты следующие обозначения: информационное множество отмечено серой заливкой, его вершины – черные кружки; [A] и [B] – безусловные интервалы коэффициентов (штриховые линии);  $A^*$ ,  $B^*$  – средняя точка информационного множества (белый кружок);  $\Delta A^*$  – половина ширины сечения множества при значении коэффициента  $B^*$  (тонкий вертикальный отрезок с засечками);  $A^{\text{МНК}}$ ,  $B^{\text{МНК}}$  – точечная оценки значений коэффициентов по МНК (крестик);  $3\sigma$  – полуразмах (жирный вертикальный отрезок с засечками) доверительно-го интервала (по МНК) рассеяния замеров.

Сравнение интервала  $\pm 3\sigma$  с интервалом [A] значений коэффициента A, а также точечной оценки  $A^{\text{МНК}}$  с интервалом [B] значений коэффициента B (рис. 3) показывает меньшую точность стандартного метода МНК.

Кроме того, видна (рис. 3) сильная коррелированность коэффициентов A и B. Это указывает на явное преимущество использования “узкого” информационного множества  $I(A, B)$  по сравнению с традиционным использованием на практике “бокс-оценки” на основе грубых безусловных интервалов [A] и [B] коэффициентов.

Расчет оценок активности свинца выполнялся по величинам замеров эдс для нескольких значений температуры по идеальной зависимости

$$a_{\text{Pb}_n} = \exp(-2FE_n/(RT_n)). \quad (11)$$

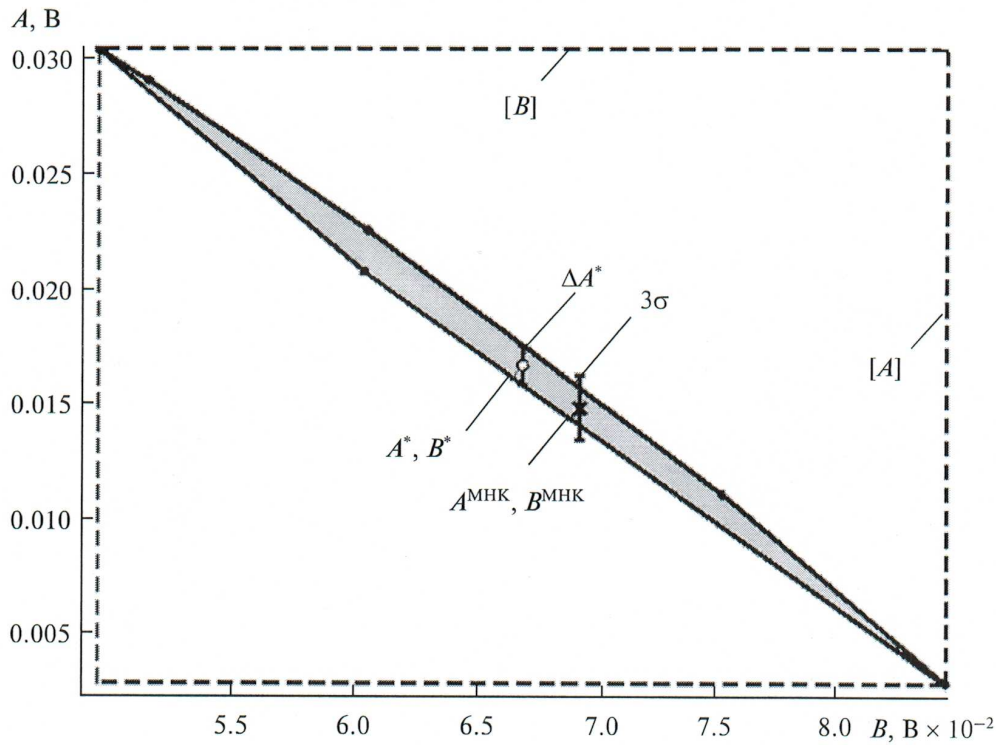


Рис. 3. Информационное множество  $I(A, B)$  коэффициентов для экспериментальных данных при концентрации 18 мол. % Pb в системе Pb–Bi.

С учетом оценок (11) для таких же значений температуры рассчитывались оценки коэффициента активности:

$$f_{\text{Pb}n} = a_{\text{Pb}n} / N_{\text{Pb}}, \quad (12)$$

где  $N_{\text{Pb}}$  – относительные мольные доли концентрации свинца. Расчетные оценки (11) и коэффициента активности (12) приведены в табл. 5 для трех значений (наименьшем, среднем и наибольшем) температуры в каждом эксперименте.

Во всей области исследуемых концентраций свинца в сплаве Pb–Bi происходят отрицательные отклонения от закона Рауля, коэффициент активности свинца уменьшается.

Значения парциальных термодинамических функций характеристик свинца в сплаве Pb–Bi рассчитывали на основе средних значений коэффициентов  $A^*$ ,  $B^*$  из соответствующих информационных множеств  $I(A, B)$ .

Парциальная  $\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}$  (кДж/моль) энергия Гиббса свинца описывается выражением

$$\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}(T) = -2FE(T, A^*, B^*). \quad (13)$$

Избыточная энергия рассчитывается по уравнению

$$\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}(T) = \Delta \bar{G}_{\text{Pb}}(T) - RT \ln(N_{\text{Pb}}). \quad (14)$$

Для расчета других парциальных термодинамических функций требуется оценка среднего значения производной  $(\partial E / \partial T)_p^*$  по соответствующему информационному множеству для исследуемых значений концентрации висмута  $p$ . Как было отмечено выше (рис. 1 и 2, их обсуждение и данные табл. 3 и 4), зависимость эдс от температуры достаточно точно аппроксимируется линейным уравнением. Отметим, что информацион-



Таблица 5

Оценки активности и коэффициента активности свинца в системе Pb–Bi при трех значениях температуры

$N_{Pb}$ , мол. %	$a_{Pb}$	$f_{Pb}$	$a_{Pb}$	$f_{Pb}$	$a_{Pb}$	$f_{Pb}$
74	716 К		779 К		866 К	
	0.738385	0.923731	0.742316	0.965763	0.744645	0.930806
56	703 К		792 К		890 К	
	0.493474	0.822456	0.500729	0.834548	0.508891	0.848152
35	716 К		779 К		866 К	
	0.274917	0.687293	0.283271	0.708179	0.290479	0.290479
18	703 К		792 К		890 К	
	0.128128	0.640642	0.129585	0.647926	0.136300	0.681500

Таблица 6

Интервальные оценки значений парциальных функций свинца в жидких сплавах Pb–Bi при T 866 К

$N_{Pb}$ , мол. %	$D\bar{G}_{Pb}$	$D\bar{G}_{Pb}^{изб}$	$D\bar{H}_{Pb}$	$D\bar{S}_{Pb}$	$D\bar{S}_{Pb}^{изб}$
	кДж/моль			Дж/(моль · К)	
74	–2263.2	–656.6	308.8	3.01	1.16
56	–4878.1	–1200.3	–730.5	4.79	$5.43 \cdot 10^{-1}$
35	–8885.3	–2289.1	–2082.4	7.85	$2.38 \cdot 10^{-1}$
18	–14815.7	–3230.8	–3222.7	13.38	$6.00 \cdot 10^{-3}$

ное множество  $I(A, B)$  найдено и среднее значение коэффициента также  $B^*$  найдено. Это позволяет определять значение производной независимо от значения температуры для каждого фиксированного значения  $p$  концентрации висмута в соответствии с выражениями (7) и (8) по следующему соотношению:

$$(\partial E / \partial T)_p^* = B_p^*. \quad (15)$$

Далее по расчетным оценкам  $E_{np}^*$  для заданной температуры  $T_n$  и оценке производной  $(\partial E / \partial T)_p^*$  рассчитываем следующие функции:

– парциальную энтальпию свинца  $\Delta \bar{H}_{Pb}(T)$

$$\Delta \bar{H}_{Pb}(T)_n = 2F\{T_n(\partial E / \partial T)_p^* - E_{np}^*\}, \quad (16)$$

– парциальную энтропию свинца  $\Delta \bar{S}_{Pb}(T)$

$$\Delta \bar{S}_{Pb}(T) = 2F(\partial E / \partial T)_p^*, \quad (17)$$

– избыточную энтропию свинца  $\Delta \bar{S}_{Pb}^{изб}(T)$

$$\Delta \bar{S}_{Pb}^{изб}(T)_n = \Delta \bar{S}_{Pb}(T) + R \ln(N_{Pb}). \quad (18)$$

Расчетные значения термодинамических функций (13)–(18) приведены в табл. 6 для значения температуры 866 К.



## ВЫВОДЫ

1. Методом измерения эдс исследованы термодинамические свойства сплавов Pb–Sb и Pb–Bi в интервале температур 720–890 К для широкой области составов.

2. В рассмотренных системах для свинца наблюдаются небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных смесей в интервале концентраций от 18 до 74 мол. % Pb.

3. Интервальный метод обработки результатов позволяет рассчитать гарантированные интервалы оцениваемых параметров зависимости термодинамических функций и фактический уровень суммарных измерительных погрешностей. Он может быть рекомендован для оценивания достоверности экспериментальных данных в условиях малого числа замеров, например, в поляризационных исследованиях, проводимых в агрессивных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 12-П-1-1002 УрО РАН) и Министерства образования и науки Российской Федерации по Государственному контракту № 16.525.12.5005 от 23.08.2011 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник, т. 3, кн. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001.

2. Зайков Ю.П., Архипов П.А., Плеханов К.А. и др. Электродные потенциалы сплавов Pb–Sb в расплавленных хлоридах калия и свинца. – Расплавы, 2006, № 6, с. 30–35.

3. ГОСТ 8.207–76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений.

4. МИ 2083–93. Рекомендации. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание из погрешностей.

5. Кумков С.И. Обработка экспериментальных данных ионной проводимости расплавленного электролита методами интервального анализа. – Расплавы, 2010, № 3, с. 79–89.

6. Kumkov S. I. Application of Minimax Evaluation Procedures for Expansion of the Metrological Standard on Noised Measurements Processing. – Proceedings of International Conference “SIMULATION’98”. September 30 – October 2, 1998, University of York, UK. IEE Publication Number 457, 1998, pp.162–167.

7. Жолен Л., Кифер М. и др. Прикладной интервальный анализ. – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2007. – 486 с.

Институт высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН  
Екатеринбург  
Институт математики и механики УрО РАН  
Екатеринбург  
Уральский федеральный университет им. первого  
Президента России Б.Н. Ельцина  
Екатеринбург

Поступила в редакцию  
16 мая 2012 г.