

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.013:016: 544.016.2:543.572.3

**РАСЧЕТ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ ИЗ
ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И СВОЙСТВА ЭВТЕКТИК**

© 2020 г. С. М. Алёнова*, И. К. Гаркушин, А. В. Колядо

*^a Самарский государственный технический университет, Самара, 443100, Россия***e-mail: saule-alenova@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 05.07.2019 г.

Принята к публикации 09.07.2019 г.

По уравнению Шредера–Ле Шателье рассчитаны ликвидусы двухкомпонентных систем из двухосновных карбоновых кислот $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n = 3, 4, 7, 8$) и определены расчетные значения координат эвтектик. Экспериментальные исследования проведены с помощью метода дифференциального термического анализа на микрокалориметре теплового потока DSC. В каждой системе исследовано по пять–шесть смесей с различным содержанием компонентов. По совокупности данных дифференциального сканирующего калориметра построены фазовые диаграммы. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных значений температур плавления и содержания компонентов в двойных эвтектиках. Показано, что все системы эвтектического типа. Проведен теоретический анализ растворимости исходных кислот и получены уравнения растворимости кислот в воде. На основании анализа данных о растворимости выбран эвтектический состав системы пентадиовая–гександиовая кислоты, которая может быть использована для получения анодных покрытий на алюминии. Для эвтектики указанной системы исследована экспериментально растворимость в воде в диапазоне температур от 20 до 60°C. Разработан состав электролита для процесса анодирования алюминия, включающий эвтектическую смесь пентадиовой и гександиовой кислот, а также этандиовую кислоту и воду. Рекомендованы температурный и временной режим процесса анодирования алюминия.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ (ДТА), дикарбоновые кислоты, метод Шредера–Ле Шателье, анодирование

DOI: 10.31857/S0044453720020028

В настоящее время возрастает число исследований, посвященных двух- и более компонентным системам из органических веществ – составам, основа которых используется в различных процессах [1–4]. На производствах для получения анодных покрытий на алюминии используются органические кислоты. Для этих целей нашли свое применение этандиовая, бутандиовая и гександиовая кислоты [5, 6]. С целью расширения области применяемых кислот и улучшения свойств пленок в качестве основы предложено использовать композиции из сплавов эвтектических составов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При расчете по уравнению Шредера–Ле Шателье раствор считали идеальным и поэтому коэффициенты активности компонентов принимали равными 1. Уравнение описывает ход ликвидуса системы со стороны как первого, так и второго

компонента. Пересечение кривых ликвидуса дает точку эвтектики, т.е. для нахождения эвтектики необходимо решить систему уравнений Шредера–Ле Шателье относительно x_i и T [7]:

$$\begin{cases} \ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_1 (T_e - T_{\text{пл},1})}{RT_{\text{пл},1} T_e}, \\ \ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2 (T_e - T_{\text{пл},2})}{RT_{\text{пл},2} T_e}, \\ 1 = x_1 + x_2, \end{cases} \quad (1)$$

где x_i – мольная доля компонента, $\Delta_{\text{пл}} H_i$ – энтальпия плавления компонента, Дж/моль, T_e – температура плавления эвтектического состава, К; $T_{\text{пл},i}$ – температура плавления чистого компонента, К; R – универсальная газовая постоянная, равна 8.314 кДж/(моль К). Энтальпия плавления по справочным данным составляет для пентадиовой кислоты (ПдК) 20.9 кДж/моль

Таблица 1. Составы (мол. %) и температуры плавления (T_e) эвтектических сплавов двухкомпонентных систем, рассчитанные с использованием уравнения Шредера–Ле Шателье

Система	ПдК	ГдК	НдК	ДдК	T_e , К
ПдК–ДдК	80.0	–	–	20.0	358.9
ПдК–НдК	63.0	–	37.0	–	346.4
ГдК–ДдК	–	41.5	–	58.5	390.2
ПдК–ГдК	83.0	17.0	–	–	361.0
НдК–ДдК	–	–	72.5	27.5	368.1
ГдК–НдК	–	23.0	77.0	–	370.7

(158.13 кДж/кг), для гексадиовой кислоты (ГдК) 34.85 кДж/моль (238.36 кДж/кг), для нонадиовой кислоты (НдК) 32.7 кДж/моль (173.64 кДж/кг), для декандиовой кислоты (ДдК) 40.8 кДж/моль (201.62 кДж/кг) [5, 8].

Методика построения фазовых диаграмм с использованием уравнения Шредера–Ле Шателье приведена в работах [9, 10]. Расчет позволил определить температуры плавления эвтектических составов и соотношение компонентов в них (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили с использованием установки на базе среднетемпературного дифференциального сканирующего калориметра теплового потока [11, 12], термостатирование холодных спаев осуществляли с помощью ультратермостата U-10. Точность измерения

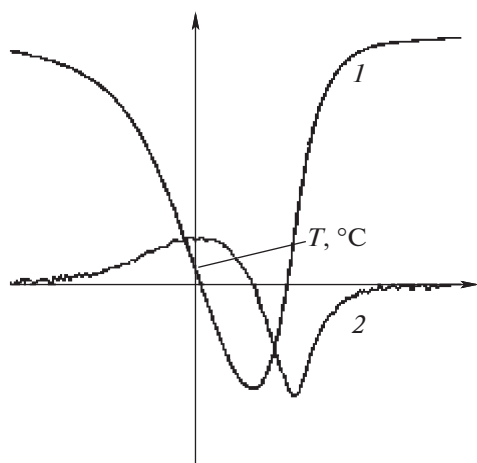


Рис. 1. Определение температуры плавления по экспериментальной термограмме (1), 2 – первая производная.

температуры составляла ± 0.25 К. Регистрацию тепловых эффектов осуществляли с помощью ПЭВМ с программным обеспечением DSC tools 2.0 [13]. Исследования проводили в диапазоне температур от 233.15 до 353.15 К, используя в качестве охлаждающего агента сухой лед. Образцы нагревали со скоростью 8 К/мин. Постоянная скорость нагрева обеспечивалась с помощью программатора, встроенного в микрокалориметр. Данная скорость была подобрана экспериментально. Более низкая скорость приводит к затрудненной регистрации термических эффектов вследствие их наложения. Более высокая скорость затрудняет регистрацию тепловых эффектов тоже, поскольку высока вероятность не зарегистрировать какой-либо тепловой эффект из-за его совмещения с близким по температуре. Масса исследуемых образцов составляла от 15 до 25 мг. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия квалификации “ч.д.а.” ТУ 6-09-425-75. Температуру плавления определяли с помощью максимума на графике первой производной, взятой от экспериментального пика на кривой ДТА, отвечающей плавлению образца (рис. 1) [14, 15]. Максимум на первой производной отвечает точке на эндотермическом пике, через которую в программе DSC Tools 2.0 проводится касательная к точке пересечения с базовой линией. Данная функция реализована в соответствии с рекомендациями ИСТА. Энтальпию плавления определяли по площади пика на кривой ΔT .

Образцы готовили на основании данных, полученных расчетным методом по уравнению Шредера–Ле Шателье. Точность взвешивания составляла 2×10^{-4} г (весы AND HR-300, Япония). Масса образцов составляла от 15 до 25 мг. Для исследования использовали пентандиовую кислоту (ПдК) с содержанием основного вещества 99.5 мас. %, гександиовую кислоту (ГдК) с содержанием основного вещества 99.9 мас. %, нонандиовую кислоту (НдК) с содержанием основного вещества 98.6 мас. %, декандиовую кислоту (ДдК) с содержанием основного вещества 98.4 мас. %. Все вещества использовали без предварительной очистки. Характеристики сплавов эвтектических составов приведены в табл. 2.

На основании данных [5, 8] проведено математическое описание зависимости растворимости индивидуальных дикарбоновых кислот в воде от температуры. Проведено сравнение растворимости ПдК, ГдК, ГПдК (гептандиовая кислота), ОдК (октандиовая кислота), НдК и ДдК при одинаковых температурах. Указанные зависимости

Таблица 2. Содержание компонентов в сплаве (*c*, мас. %; *x*, мол. %) и температуры плавления (T_e) экспериментально исследованных систем из дикарбоновых кислот

Система (эвтектики)	ПдК		ГдК		НдК		ДдК		T_e , °С	T_e , К
	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>c</i>	<i>x</i>		
ПдК–ГдК (e_1)	76.5	78.3	23.5	21.7	–	–	–	–	87.0	360.2
ГдК–ДдК (e_2)	–	–	29.0	36.1	–	–	71.0	63.9	119.0	392.2
ПдК–ДдК (e_3)	75.0	82.1	–	–	–	–	25.0	17.9	88.0	361.2
ПдК–НдК (e_4)	61.9	69.8	–	–	38.1	30.2	–	–	75.1	348.3
НдК–ДдК (e_5)	–	–	–	–	75.3	76.6	24.7	23.4	95.8	369.0
ГдК–НдК (e_6)	–	–	18.5	22.6	81.5	77.4	–	–	99.2	372.4

описываются следующими аппроксимационными уравнениями (ω , мас. %): ПдК: $\omega = 1.0117t + 29.736$; ГдК: $\omega = 0.5827e^{0.0529t}$; ОдК: $\omega = 0.0659e^{0.0535t}$; НдК: $\omega = 0.08e^{0.0533t}$; ДдК: $\omega = 0.0529e^{0.0308t}$.

С использованием литературных данных, а также выявленных аппроксимационных зависимостей была определена растворимость дикарбоновых кислот, входящих в объекты исследования, при температуре 20 и 40°С, которые приведены в табл. 3. Как видно из таблицы зависимость растворимости дикарбоновых кислот в гомологическом ряду имеет альтернирующий характер.

Определение растворимости смесей двойных, тройных и четырехкомпонентных эвтектик дикарбоновых кислот в воде проведено визуальнометодическим методом с целью поиска оптимального состава для анодирования. Эксперимент выполнен методом добавок, заключающийся в том, что к одной и той же навеске смеси эвтектического состава постепенно добавляют навески воды. После каждого добавления навески воды проводили определение температур конца растворения и температур начала кристаллизации смесей эвтектических составов. По результатам пяти измерений цикла “растворение–кристаллизация” принимали среднее значение температуры растворения. Температуру растворения фиксировали, используя термометр ТН-8. Нагрев смесей проводили с помощью термостата У 1.

Результаты экспериментального определения растворимости смесей эвтектических составов двойной, тройной и четверной систем приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, хорошая растворимость в воде отмечается у сплава эвтектического состава двухкомпонентной системы ПдК–ГдК, поэтому наиболее перспективным для анодирования выбран эвтектический сплав двухкомпонентной си-

стемы ПдК–ГдК. График растворимости сплава эвтектического состава двухкомпонентной системы ПдК–ГдК в воде описывается экспоненциальной зависимостью и представлен на рис. 2.

Для анодирования использовали образцы из алюминия АД1 размерами 20 × 30 × 3 мм. Были выбраны три электролита, состав которых приведен в табл. 5. Из табл. 5 видно, что для проведения анодирования в электролитах из дикарбоновых кислот требуется поддерживать температуру системы в 2 раза выше, чем при анодировании в электролитах, содержащих серную кислоту [18, 19]. При электроизоляционном анодировании рекомендуется применять электролит, содержащий этандиовую кислоту [20].

В качестве контактного устройства использовали проволоку из алюминия марки АД1, которую подвергали травлению и осветлению. В подготовленное контактное устройство закрепляли образец для анодирования. Образец подвергали операциям травления и осветления совместно с контактным устройством. Подготовленный образец с контактным устройством подключали к “положительной” шине установки. В качестве катода использовали электрод из свинца. Включали лабораторный источник постоянного тока и регулировали напряжение и силу тока (плотность тока). Перемешивание электролита осуществля-

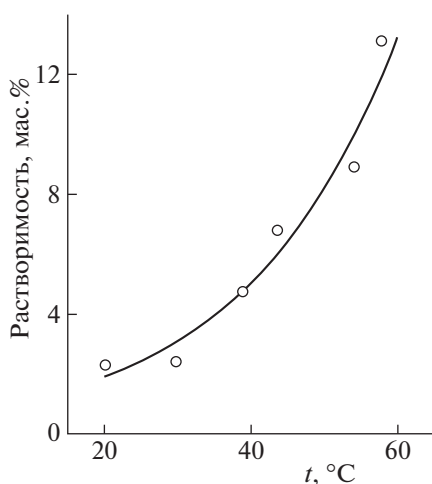
Таблица 3. Растворимость (мас. %) дикарбоновых кислот в воде при 20 и 40°С

T , °С	ПдК	ГдК	ГПдК	ОдК	НдК	ДдК
20.0	52	1.47	5.00	0.16	0.24	0.10
40.0	70.20	4.84	–	0.56	0.67	0.18

Таблица 4. Растворимость (S) смеси эвтектического состава двух-, трех-, четырехкомпонентной систем

$T, ^\circ\text{C}$	$S, \text{мас. \%}$
ПдК–ГдК	
20.0	2.3
29.6	2.4
38.7	4.7
43.7	6.8
54.1	8.9
57.8	13.1
ПдК–ГдК–НдК [16]	
34.8	3.41
36.3	4.11
40.5	5.26
45.6	7.22
47.7	11.50
ПдК–ГдК–НдК–ДдК [17]	
50.4	2.29
56.1	2.95
58.8	3.47
63.2	4.39

ли с помощью магнитной мешалки. При анодировании наблюдали постепенное падение силы тока. Режимы анодирования образцов представлены в табл. 6.

**Рис. 2.** Зависимость растворимости сплава эвтектического состава двухкомпонентной системы ПдК–ГдК в воде от температуры.

После завершения анодирования образец промывали в проточной холодной воде и дистиллированной воде. Для заполнения открытых пор в полученном покрытии использовали наполнение его в горячей дистиллированной воде по следующему режиму: температура – от 95 до 100 $^\circ\text{C}$, время – не менее 10 мин.

Защитную способность анодно-оксидных покрытий определяли капельным методом по ГОСТ 9.302-88 [22], полученные результаты приведены в табл. 7. Определение защитной способности проводили при температуре 23 $^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По виду фазовых диаграмм, построенных по экспериментальным данным, установлено, что данные системы относятся к системам эвтектического типа. Анализ термограмм расчетных эвтектических составов выявил отклонение расчетных данных составов от экспериментальных. Кривые растворимости на диаграмме построены после обработки экспериментальных данных в программе TableCurve 2D [23] и выведено экспериментальное уравнение.

На рис. 3 представлены диаграммы двухкомпонентных систем из двухосновных карбоновых кислот, построенных с помощью уравнения Шредера–Ле Шателье и данных эксперимента (табл. 1, 2).

Сравнение экспериментальных и теоретических данных приведено в табл. 8.

Отклонения расчетных данных состава эвтектик и температур плавления идеальной системы от экспериментальных данных свидетельствуют о наличии в системе межмолекулярного взаимодействия. Элементы диаграммы и фазовые равновесия приведены в табл. 9.

Как видно из табл. 7, все анализируемые покрытия по защитной способности отвечают требованиям ГОСТ 9.302-88, который устанавливает время изменения цвета капли тестового раствора не менее 4 мин (при температуре 23 $^\circ\text{C}$). Наилучшей защитной способностью обладают анодно-оксидные покрытия, полученные в электролите 1, содержащем пентандиовую, гександиовую, серную кислоты. Незначительно уступают в защитных свойствах покрытия, полученные в электролите 3, содержащем пентандиовую, гександиовую и этандиовую кислоты.

Таким образом, проведен расчет двухкомпонентных систем по методу Шредера–Ле Шателье, который позволил провести планирование эксперимента. Построены фазовые диаграммы по данным ДТА. Исследована растворимость эвтектических смесей на основе дикарбоновых кислот ПдК–ГдК, ПдК–ГдК–НдК, ПдК–ГдК–НдК–ДдК в воде в диапазоне температур от 15 до

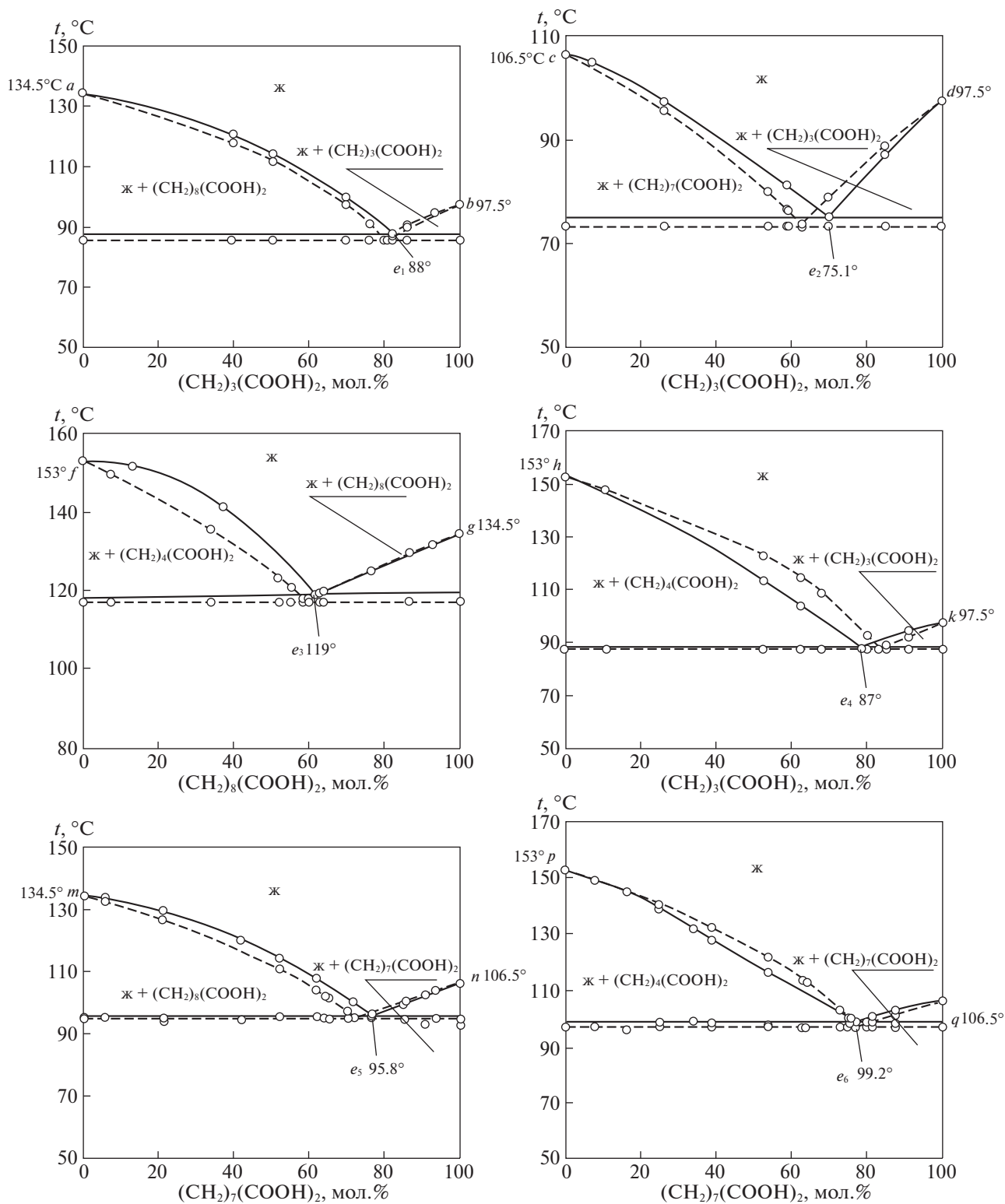


Рис. 3. Диаграммы систем из двухосновных карбоновых кислот, построенных на основе данных эксперимента и расчетов по уравнению Шредера–Ле Шателье (расчетные диаграммы изображены пунктиром).

Таблица 5. Составы электролитов для проведения анодирования

Электролит	Сплав эвтектического состава системы ГдК–ПдК, г/дм ³	Серная кислота, г/дм ³	Этандиовая кислота, г/дм ³	Рекомендованные значения согласно ГОСТ 9.305-84 [21]	
				Плотность тока, А/дм ²	T , °С
Раствор 1	50	90	–	от 2 до 5	15–25
Раствор 2	133	4	40	от 2 до 5	20–25
Раствор 3	29	–	35	от 1.5 до 3	40–50

Таблица 6. Режимы анодирования алюминиевых образцов

Номер образца	Номер электролита	T , °С	Напряжение, В	Время, ч	Количество энергии	
					Вт · ч	Вт · ч/дм ²
1	1	23–25	16.0	0.5	2	16.0
2	1	23–25	16.3	1	4.1	32.6
3	1	23–25	16.8	1.5	6.3	50.4
4	2	23–25	30.0	0.5	3.8	30.0
5	2	23–25	32.0	1	8	64.0
6	2	23–25	36.0	1.5	13.5	108.0
7	3	40–45	35.0	0.5	4.4	35.0
8	3	40–45	35.0	1	8.8	70.0
9	3	40–45	35.0	1.5	13.1	105.0

Примечание. Сила тока составляла 0.25 А, плотность тока – 2 А/дм².

Таблица 7. Оценка защитной способности анодно-оксидных покрытий капельным методом

Номер образца	Номер электролита	Время анодирования, мин	Время, мин
3	1	90	25
6	2	90	15
9	3	90	23

Таблица 8. Величины ($X_{расч} - X_{эксп}$), вычисленные для температуры плавления и содержания компонентов эвтектических составов (абсолютные отклонения)

Система	Содержание компонента				$T_{пл}$
	ПдК	ГдК	НдК	ДдК	
	ПдК–НдК	–6.8	–	6.8	
ПдК–ДдК	–2.1	–	–	2.1	–2.3
НдК–ДдК	–	–	–4.1	4.1	–0.9
ПдК–ГдК	4.7	–4.7	–	–	1.0
ГдК–ДдК	–	5.4	–	–5.4	–2.0
ГдК–НдК	–	0.4	–0.4	–	–1.6
Сумма				47	9.2
Абсолютное отклонение δ , %				3.9	1.5

Таблица 9. Фазовые реакции

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия	Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
линия	моновариантные	линия	моновариантные
a_1e_1	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$	a_6e_6	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$
e_1b_1	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	e_6b_6	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$
a_2e_2	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$	точка	нонвариантные
e_2b_2	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$	e_1	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2 + (\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$
a_3e_3	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$	e_2	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2 + (\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$
e_3b_3	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	e_3	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2 + (\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$
a_4e_4	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	e_4	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2 + (\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$
e_4b_4	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	e_5	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2 + (\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$
a_5e_5	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	e_6	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2 + (\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$
e_5b_5	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$		

50°C. Эвтектическая смесь из ПдК и ГдК с добавлением этандиовой кислоты может быть использована в качестве компонента электролита для анодирования алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркушин И.К., Агафонов И.А., Копнина А.Ю., Калинина И.П. Фазовые равновесия с участием *n*-алканов, циклоалканов и аренов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 127 с. ISBN 5-7691-1697-8.
2. Шамитов А.А., Гаркушин И.К., Колядо А.В. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Meng Long, Xu Jian, Bin Du Cun et al. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 409. P. 256.
4. Han Shuo, Meng Long, Xu Jian, kun Zhao Hong // Ibid. 2016. V. 412. P. 205.
5. Фрейдлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия, 1978. 263 с.
6. Органическая химия / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. М.: Медицина, 1998. 511 с.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов. М.: Высш. шк., 2006. 527 с.
8. Коршака В.В. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976. 629 с.
9. Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В. Расчёт и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 191 с.
10. Гаркушин И.К., Дорохина Е.В., Колядо А.В. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 16. № 3. С. 41.
11. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143–144.
12. Мощенский Ю.В. Микрокалориметр ДСК: Метод. указ. к лаб. работе / Ю.В. Мощенский. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. 19 с.
13. Федотов С.В., Мощенский Ю.В. Интерфейсное программное обеспечение DSC Tool: Руководство пользователя / С.В. Федотов, Ю.В. Мощенский. Самара: СамГТУ, 2004. 23 с.
14. Колядо А.В., Алёнова С.М., 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), V. I. St. Petersburg.: SPbPU Publisher, 2016. P. 536.
15. Гаркушин И.К., Колядо А.В., Алёнова С.М. и др // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 115.
16. Колядо А.В., Алёнова С.М., Гаркушин И.К., Мощенский Ю.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1823.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717110103>
17. Kolyado A.V., Alenova S.M. and Garkushin I.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. No. 5. P. 896.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418050199>
18. Колядо А.В., Алёнова С.М., Гаркушин И.К. // Материалы Всеросс. юбилейн. конф. с междунар. участ., посвящ. 100-летию Перм. ун-та, Пермь, 2016. С. 125.
19. Томашов Н.Д., Белобезжский А.В. // Сб. "Исследование по коррозии металлов": ИФХ АН СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1955. № 4. С. 109.
20. ГОСТ 9.305-84 ЕСЗКиС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. М.: Изд-во Стандартов, 2003. 103 с.
21. ГОСТ 9.303-84 ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. М.: ФГУП "Стандартинформ", 2018. 44 с.
22. ГОСТ 9.302-88 ЕСЗКиС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М.: ИПК Изд-во Стандартов. 2018. 38 с.
23. Table Curve 2D. Automated Curve Fitting & Equation Discovery. Version 5.01. SYSTAT Software Inc., 2002.