

УДК 541.123.6; 543.226; 620.92; 620.93

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-1-78–85

Б.Д. Бабаев

Описание термохимических уравнений реакций в многокомпонентных системах в зависимости от температуры

Дагестанский государственный университет; Россия, Республика Дагестан, 367000, г., Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; bdbabaev@yandex.ru

В работе приведена методика описания термохимических уравнений реакций (с указанием тепловых эффектов) в многокомпонентных системах (МКС), разработанная компьютерной программой в зависимости от температуры, независимо от числа взаимодействующих компонентов, которая позволяет автоматизированно получить направление протекания реакций в МКС и решить на их основе практические задачи, например, синтеза новых соединений, термохимического теплового аккумуляирования и т. д. Приведены также некоторые результаты апробации программы на реальных МКС.

Ключевые слова: *многокомпонентные системы, термохимические реакции, тепловой эффект, термохимическое аккумуляирование.*

Актуальность

Одним из наиболее важных методов исследования химического взаимодействия веществ является физико-химический анализ, широко распространенный во всех областях химии и смежных с ней науках. В настоящее время успешно развивается научное направление, посвященное развитию теории и рациональных методов исследования многокомпонентных систем (МКС) в расплавах. Отличительной чертой этого направления является дальнейшее развитие учения о диаграмме состояния на основе широкого сочетания физико-химических и математических методов. Важными вопросами при изучении взаимных МКС (МКС, между компонентами которых протекают химические взаимодействия) являются описание химических превращений в зависимости от температуры и решение на их основе практических задач, например, синтеза новых соединений, термохимического теплового аккумуляирования и т. д.

Вследствие сложности и трудоемкости описания химического взаимодействия приоритетной является разработка методологии, допускающей использование компьютерных программ.

В связи с этим возникла необходимость в разработке нового алгоритма, блок-схемы и компьютерной программы описания термохимических уравнений реакций в многокомпонентных системах, которая позволила бы оперативно выявлять возможные химические и термохимические уравнения реакций, протекающих в многокомпонентных системах с любым числом соединений и в зависимости от температуры.

Методика описания термохимических уравнений реакций в зависимости от температуры, разработанная программой

Методика описания химических реакций (без расчета тепловых эффектов), протекающих в МКС, подробно изложена в работе [1]. В ней приводятся методика расчета

тепловых эффектов и описания термохимических реакций в МКС в зависимости от температуры разработанной программой.

Методика расчета тепловых эффектов химических реакций известна и подробно описана в литературе [2, 3]. Тепловой эффект реакции при произвольной температуре, разработанной программой, рассчитывается по известным термодинамическим соотношениям, если для каждого компонента (как в продуктах, так и в исходных веществах – реагентах) заданы энтальпия образования $\Delta_f H^0(0)$ при 0 К и температурная функция $H_T^0 - H_0^0$. Для всех соединений, используемых в разработанной программе, обе эти величины можно принять по данным фундаментального справочника [4, 5] или из базы данных ИВТАНТЕРМО. Величина теплового эффекта вычисляется по формуле

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \left[\sum_{i=1}^k X_i \Delta_f H^0(0)_i^{\text{прод}} + \sum_{i=1}^k X_i (H_T^0 - H_0^0)_i^{\text{прод}} \right] - \left[\sum_{j=1}^n X_j \Delta_f H^0(0)_j^{\text{исх}} + \sum_{j=1}^n X_j (H_T^0 - H_0^0)_j^{\text{исх}} \right], \quad (1)$$

где X_i, X_j – стехиометрические коэффициенты для продуктов и исходных компонентов в уравнении реакции. Температурную функцию $H_T^0 - H_0^0$ удобно задавать в программе в виде полинома, использованного в базе данных (БД) ИВТАНТЕРМО

$$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} = h_1 + h_2/x^2 + h_3/x + h_4 \times x + h_5 \times x^2 + h_6 \times x^3, x = 10^{-4} \times T. \quad (2)$$

Поскольку теплота реакции так же, как энтальпия образования, заданы в кДж/моль, а функция (2) – в Дж/(моль·К), расчетная формула (1) записывается в виде

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \left[\sum_{i=1}^k X_i \Delta_f H^0(0)_i^{\text{прод}} + \frac{T}{1000} \times \sum_{i=1}^k X_i \left(\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} \right)_i^{\text{прод}} \right] - \left[\sum_{j=1}^n X_j \Delta_f H^0(0)_j^{\text{исх}} + \frac{T}{1000} \times \sum_{j=1}^n X_j \left(\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} \right)_j^{\text{исх}} \right]. \quad (3)$$

Введением исходной информации и матрицы инцидентов программа рассчитывает тепловые эффекты по формуле (3) при любой заданной температуре в пределах полноты температурной функции $H_T^0 - H_0^0$.

Погрешность расчетов тепловых эффектов составляет $\pm 3,00$ кДж/моль, что в пределах допустимого, если учесть, что справочные данные по энтальпии в [4, 5] и БД даются с такой же погрешностью.

По приведенной методике составлены блок-схема и компьютерная программа «тепловой эффект реакций в МКС в зависимости от температуры» [6] описания химических и термохимических реакций, протекающих в МКС в зависимости от температуры, и определения оптимального способа получения химических соединений.

На основе исходной информации по дифференциации, числу соединений, катионов, анионов и формул соединений компьютерная программа выдает весь набор химических реакций полного обмена, протекающих в ограничивающих элементах системы и в самой МКС в зависимости от температуры.

Разработанная программа является универсальной, т. к. она определяет и объемные изменения систем при химических превращениях.

Объемные изменения при химических реакциях определяются вводом информации по относительным молярным изменениям компонентов МКС $\Delta V/V$, в % по формуле:

$$\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{отн}} = \sum_{i=1}^k X_i \Delta V_{\text{прод.}}^{\text{отн.}} - \sum_{j=1}^n X_j \Delta V_{\text{исх.}}^{\text{отн.}} \quad (4)$$

Практическая значимость

Разработанная программа «тепловой эффект реакций в МСК в зависимости от температуры» [6] универсальна, т. к. она объединяет функции программ «reaction» [7] (выявление химизма МСК без расчета тепловых эффектов) и «тепловой эффект» (выявление химических реакций в МСК с расчетом тепловых эффектов при стандартных условиях) [8] и выполняет дополнительные функции. Программа [6] позволяет получать термодинамические реакции, протекающие во взаимных многокомпонентных системах независимо от компонентности при разных значениях температуры, прогнозировать направления их протекания при данной температуре, определяет температуру, при которой реакция обладает максимальным тепловым эффектом, относительные объемные изменения при реакциях. Кроме этого, программа позволяет осуществлять поиск наиболее энергоемких уравнений реакций. Программа также позволяет организовать просмотр и обработку промежуточных результатов (правых и левых частей уравнений), поиск уравнений реакций с заданными характеристиками [9, 10].

Разработанная программа [6] использована для выявления энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов и химических реакций в МСК [9–11] на основе системы Li, Na, K, Mg // F, Cl, Br, SO₄. Данная система выбрана как наиболее энергоемкая [10–12] с целью поиска энергоемких химических реакций для термодинамического аккумулирования.

Исходной информацией ввода в компьютер являются экспериментальные исследования, выполненные в работах [9, 12].

Входной информацией является матрица смежности системы Li, Na, K, Mg // F, Cl, Br, SO₄, теплоты образования и функции $[H_T^0 - H_0^0]/T$ компонентов системы [4, 5]:

16,4,4;
Li, Na, K, Mg;
F, Cl, Br, SO₄;
LiF, LiCl, LiBr, Li₂SO₄, NaF, NaCl, NaBr, Na₂SO₄, KF, KCl, KBr, K₂SO₄, MgF₂, MgCl₂, MgBr₂, MgSO₄;
-1,1,1,1,1,1,0,1,1,1,0,1,0,0,0;
0,-1,1,1,0,1,1,0,0,1,1,0,1,1,0,1;
0,0,-1,1,0,1,1,0,0,1,1,0,1,1,1,1;
0,0,0,-1,0,1,1,0,0,1,1,0,1,0,0,1;
0,0,0,0,-1,1,1,0,1,1,1,1,0,0,0,0;
0,0,0,0,0,-1,1,1,0,1,1,1,1,1,0,1;
0,0,0,0,0,0,-1,1,0,1,1,0,1,1,1,1;
0,0,0,0,0,0,0,-1,0,1,1,1,1,0,0,1;
0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,0,0,0,0,0;

0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,1,0,0,0;
 0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,1,1,0;
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,0,0,0;
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,1;
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1;
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1;
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1;
 614,67:408,36:351,04:1436,0:572,83:411,41:361,19:1387,9:566,1:436,56:393,48:1437,7:1124,2:
 644,3:526,00:1288,8;
 $4,4561E+1+6,17E-3/x^2-9,497756E-1/x+6,751E+1*x+5,793333E+1*x^2+0,0E+0*x^3$
 $4,5568E+1+2,987E-3/x^2-6,149898E-1/x+1,3027E+2*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $4,0706E+1-1,205E-3/x^2-2,414366E-1/x+1,3027E+2*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $-6,44732E+2-1,10716E-1/x^2+1,34355E+1/x+1,765899E+4*x-$
 $1,869579E+5*x^2+7,859968E+5*x^3$
 $6,0378E+1+9,155E-3/x^2-1,202378E+0/x-8,1885E+1*x+6,089E+2*x^2+0,0E+0*x^3$
 $4,7121E+1-2,09E-4/x^2-3,798445E-1/x+3,6095E+1*x+3,718667E+2*x^2+0,0E+0*x^3$
 $4,3845E+1-1,32E-3/x^2-1,94154E-1/x+1,01455E+2*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $1,08829E+2+1,2098E-2/x^2-1,819377E+0/x+5,504E+2*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $4,8273E+1+2,807E-3/x^2-5,911705E-1/x+6,498E+1*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $4,4008E+1+2,0E-6/x^2-2,952922E-1/x+1,65825E+2*x-1,1997E+3*x^2+5,7125E+3*x^3$
 $4,3241E+1-2,607E-3/x^2-7,465048E-2/x+1,05585E+2*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $9,6928E+1+4,049E-3/x^2-1,064908E+0/x+6,55495E+2*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $7,781E+1+1,5495E-2/x^2-1,865608E+0/x+2,025E+1*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $7,5655E+1+6,44E-3/x^2-1,138985E+0/x+4,9875E+1*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$
 $7,5868E+1+5,535E-3/x^2-9,509865E-1/x+6,0E+1*x+0,0E+0*x^2+0,0E+0*x^3$.

На основе этой информации программа дает термодинамические реакции в тройных, четверных, пятерных, шестерных и в самой семерной взаимных системах Li, Na, K, Mg // F, Cl, Br, SO₄ [13].

Надо отметить, что термодинамические реакции в тройных взаимных системах, входящих в данную МКС, выявленные разработанной нами программой и описанных «вручную» при стандартных условиях в работе [12], не отличаются.

Программа [6] находит также температуры, при которых термодинамические реакции выделяют максимальное количество тепла, $\Delta H_{реакц, max}$. В таблице 1 приведены некоторые реакции (с $-\Delta H_{реакц} > 200$ кДж/моль) в зависимости от температуры в пределах $298,15 < T < 540$ К (выполнимости функции $H_T^0 - H_0^0$), протекающие во взаимных системах, входящих в систему Li, Na, K, Mg // F, Cl, Br, SO₄, максимальные значения тепловых эффектов и температуры, при которых тепловые эффекты достигают максимальных значений.

По тепловым эффектам реакций в общих чертах можно предвидеть главнейшие процессы, совершающиеся во взаимных системах.

Таблица 1. Термохимические реакции ($\Delta H_{реакц}^0 > 200$ кДж/моль) в зависимости от температуры
во взаимных системах, входящих в МКС Li, Na, K, Mg // F, Cl, Br, SO₄ без комплексообразования

Тройные взаимные системы, К//А 2//2, маска 0-1	$-\Delta H_{реакц}$, кДж/моль	Температура, при которой наступает $-\Delta H_{реакц, max}$, К
2KF + MgBr ₂ = 2KBr + MgF ₂	244,14	T= 298
2KF + MgCl ₂ = 2KCl + MgF ₂	211,97	T= 298
Четверные взаимные системы, К//А 3//2, маски 0-1, 00-11, 10-11		
2NaF + 2KF + 2MgSO ₄ = Na ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ + 2MgF ₂	210,16	T= 539
NaF + KF + MgBr ₂ = NaBr + KBr + MgF ₂	207,91	T= 298
NaF + KF + MgCl ₂ = NaCl + KCl + MgF ₂	182,53	T= 298
Li ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ + 2MgBr ₂ = 2LiBr + 2NaBr + 2MgSO ₄	129,24	T= 502
Li ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ + 2MgCl ₂ = 2LiCl + 2NaCl + 2MgSO ₄	105,99	T= 454
LiBr + 3KF + MgBr ₂ = LiF + 3KBr + MgF ₂	333,04	T= 298
<i>Семерная взаимная система, К//А 4//4, маски 0-1, 00-11, 10-11</i>		
2LiBr + 2NaCl + 2KF + MgSO ₄ = Li ₂ SO ₄ + 2NaBr + 2KCl + MgF ₂	200,05	T= 298
2LiBr + Na ₂ SO ₄ + 2KF + MgCl ₂ = Li ₂ SO ₄ + 2NaCl + 2KBr + MgF ₂	291,45	T= 298
2LiBr + Na ₂ SO ₄ + KF + MgCl ₂ = Li ₂ SO ₄ + 2NaBr + KCl + MgF ₂	406,98	T= 298
2LiBr + 2NaF + K ₂ SO ₄ + MgCl ₂ = Li ₂ SO ₄ + 2NaCl + 2KBr + MgF ₂	229,65	T= 298
2LiBr + 2NaF + K ₂ SO ₄ + MgCl ₂ = Li ₂ SO ₄ + 2NaBr + 2KCl + MgF ₂	216,38	T= 298
2LiCl + Na ₂ SO ₄ + KF + MgBr ₂ = Li ₂ SO ₄ + 2NaCl + KBr + MgF ₂	471,15	T= 298
2LiCl + Na ₂ SO ₄ + 2KF + MgBr ₂ = Li ₂ SO ₄ + 2NaBr + 2KCl + MgF ₂	282,35	T= 298
2LiCl + 2NaF + K ₂ SO ₄ + MgBr ₂ = Li ₂ SO ₄ + 2NaCl + 2KBr + MgF ₂	233,82	T= 298
2LiCl + 2NaF + K ₂ SO ₄ + MgBr ₂ = Li ₂ SO ₄ + 2NaBr + 2KCl + MgF ₂	220,55	T= 298

Значения тепловых эффектов некоторых термохимических реакций во взаимных системах, входящих в Li, Na, K, Mg // F, Cl, Br, SO₄, меняют свой знак при повышении температуры от $T = 298$ К до $T = 500$ К (см. табл. 2). Их можно использовать для термохимического аккумулирования энергии [13–15].

Таблица 2. Значения тепловых эффектов некоторых термохимических реакций во взаимных системах, входящих в Li, Na, K, Mg // F, Cl, Br, SO₄, при температурах $T = 298$ К и $T = 500$ К

Реакции	$-\Delta H_{\text{реакц}}$, кДж/моль, при температуре T	
	298 К	500 К
$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{Br}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Br}_2$	+7,13 (+10,9)	–3,0 (–4,5)
$3\text{Li}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{Li}_2\text{Br}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{Cl}_2$	+2,54 (+2,9)	–5,31 (–6,1)
$2\text{Li}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{Li}_2\text{Br}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Br}_2 + 3\text{K}_2\text{Cl}_2$	+3,39 (+3,62)	–4,16 (–4,44)

Примечание: в скобках значения тепловых эффектов реакций приведены в расчете на 1 кг реакционной массы.

Основные выводы

Разработаны методика, блок-схема и программа описания химических и термохимических уравнений реакций в МКС в зависимости от температуры независимо от компонентности, в рамках которой можно:

- решать задачу описания при разных температурах стехиометрических термохимических реакций в МКС независимо от числа компонентов;
- определять температуры, при которых реакции обладают наибольшим тепловым эффектом;
- определять объемные расширения при химических превращениях в МКС;
- вычислять значения тепловых эффектов реакций и раскрытия картины химических взаимодействий в МКС в зависимости от температуры;
- получать закономерность сдвига равновесий реакций в МКС;
- получать фактический материал по химическим взаимодействиям в МКС, который представляет практический интерес для теплового аккумулирования, синтеза соединений и т. д.

Литература

1. Бабаев Б.Д. Блок-схема описания химических реакций в многокомпонентных взаимных системах // Журнал неорг. химии РАН. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 815–818.
2. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1979. – 268 с.
3. Карпетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов: учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1981. – 333 с.

4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / под ред. В.П. Глушко. – 3-е изд. – М.: Наука, 1978. – Т. 1, кн. 1. – 495 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4 т. / Л.В. Гурвич, В.И. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расш. – М.: Наука, 1982. – Т. IV, кн. 1. – 623 с.
6. Бабаев Б.Д., Халилуллаев Г.М. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2005610201 «Описание термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах "Тепловой эффект в зависимости от температуры"». Зарег. в Реестре программ для ЭВМ 21.01.05.
7. Бабаев Б.Д., Халилуллаев Г.М. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2003611876 «Описание термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах "Тепловой эффект"». Зарег. в Реестре программ для ЭВМ 12.08.03.
8. Бабаев Б.Д., Халилуллаев Г.М. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2003611296 «Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах "Reaction"». Зарег. в Реестре программ для ЭВМ 28.05.03.
9. Бабаев Б.Д. Высокотемпературные фазопереходные теплоаккумулирующие материалы на основе системы Li, Na, Ca, Ba, F, MoO₄ и их свойства // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 4. – С. 568–571.
10. Бабаев Б.Д. Принципы теплового аккумулирования и используемые теплоаккумулирующие материалы // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 5. – С. 760–776.
11. Сон Э.Е. Современные исследования теплофизических свойств веществ (на основе последних публикаций в ТВТ) (обзор) // ТВТ. – 2013. – Т. 51, № 3. – С. 392.
12. Магомедов М.М. Комплексная методология разработки фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных систем: дис. ... канд. хим. наук. – М.: РГБ, 2000. – 167 с.
13. Бабаев Б.Д. Разработка и исследование энергосистем на основе возобновляемых источников с фазопереходным аккумулированием тепла: дис. ... докт. техн. наук. – М.: РГБ, 2016. – 345 с. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.jiht.ru/>
14. Babaev B.D., Kharchenko V.V., Panchenko V.A. Development and research of phase-transition and thermochemical materials for heat accumulation. Handbook of research on smart computing for renewable energy and agro-engineering. – 2019. – P. 1–26, DOI: 10.4018/978-1-7998-1216-6.ch001
15. Babaev B.D., Kharchenko V.V., Panchenko V.A., Pandian V. Materials and methods of energy storage in power supply systems of agricultural facilities. Materials and methods of thermal energy storage in power supply systems // Renewable energy and power supply challenges for Rural Regions. – 2019. – P. 115–135, DOI: 10.4018/978-1-5225-9179-5.ch005.

Поступила в редакцию 30 октября 2019 г.

UDC 541.123.6; 543.226; 620.92;620.93

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-1-78–85

Description of Thermochemical Reaction Equations in Multicomponent Systems Depending on Temperature

B.D. Babaev

*Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
bdbabaev@yandex.ru*

The article presents a methodology for describing the thermochemical equations of reactions (indicating thermal effects) in multicomponent systems by a developed computer program depending on temperature, regardless of the number of interacting components, which allows to automatically obtain the direction of reactions in multicomponent systems and solve practical problems on their basis, for example, the synthesis of new compounds, thermochemical thermal accumulation, etc. Some results of testing the program on real multicomponent systems are also presented.

Keywords: *multicomponent systems, thermochemical reactions, heat effect, thermochemical thermal accumulation.*

Received 30 October 2019