

УДК 541.123.6; 543.226

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-1-86–92

Б.Д. Бабаев

Программное обеспечение температурных зависимостей термохимических уравнений реакций в многокомпонентных системах

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

В статье приводится порядок работы с разработанной компьютерной программой при выявлении и описании термохимических уравнений реакций, протекающих в многокомпонентных системах (для подчеркивания универсальности программы вместо химических соединений приведены буквенные обозначения катионов и анионов), в зависимости от температуры. Программа апробирована на реальных многокомпонентных системах. Она позволяет также прогнозировать развитие экологической ситуации в регионе в зависимости от температуры.

Ключевые слова: *программное обеспечение, порядок работы с компьютерной программой, многокомпонентные системы, термохимические реакции, зависимость от температуры.*

Описание термохимических реакций, протекающих в многокомпонентных системах (МКС), определение направления реакций при разных температурах и выявление температуры, при которой тепловой эффект реакции достигает максимального значения

Программа [1] предназначена для оперативного выявления химических реакций в зависимости от температуры при физико-химическом анализе МКС. Алгоритм и методика описания химических реакций при любой температуре с указанием тепловых эффектов в МКС приведены в работах [2–4].

Порядок работы с программой [1] на компьютере рассмотрим на примере многокомпонентной системы (МКС), состоящей из катионов *A, B, C, D*, анионов *X, Y*, которые образуют 8 соединения B_2X_2 , B_2Y , A_2X_2 , A_2Y , CX_2 , CY , $, DY и 4 двойных соединения ABX_2 , A_2XY , ACY_2 , C_2XY .$

Для введения входной информации на любом диске создается текстовый файл, например, C// «Проба», который включает:

- 1) число соединений, число катионов, число анионов;
12, 4, 2;
- 2) катион 1, катион 2, катион 3, катион 4;
A, B, C, D;
- 3) анион 1, анион 2;
X, Y;
- 4) приводятся все компоненты и соединения в порядке их расположения в матрице смежности
 B_2X_2 , B_2Y , A_2X_2 , A_2Y , CX_2 , CY , DX_2 , DY , ABX_2 , A_2XY , ACY_2 , C_2XY ;

5) приводится матрица смежности

-1,0,0,0,1,1,0,0,0,1,1;
0,-1,1,1,0,0,1,0,1,0,0,1;
0,0,-1,1,0,0,0,1,1,1,0,1;
0,0,0,-1,0,0,1,0,1,1,0,1;
0,0,0,0,-1,1,0,0,0,1,1,1;
0,0,0,0,0,-1,0,1,0,1,1,1;
0,0,0,0,0,0,-1,1,1,0,1,1;
0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,1,1;
0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,0;
0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,0,1;
0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1;
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1;

6) приводятся теплоты образования соединений в той же последовательности, в какой приводятся соответственно и соединения

137,65:261,90:139,90:289,53:189,8:286,80:324,79:287,00:218,21:167,34:234,67:185, 58.

Если значения теплот образования отсутствуют или необходимо, чтобы программа выдавала лишь химические реакции без указания тепловых эффектов, то вместо теплот образования можно поставить знак вопроса «?»;

7) Для определения температурной зависимости реакций вводятся функции $\Phi(T)$, которые даются в справочниках [5, 6], для каждого соединения в порядке их расположения

166.309+45.568*ln(x)-0.001493*pw(x,-2)+0.615*pw(x,-1)+96.96*x
169.203+40.706*ln(x)+0.000603*pw(x,-2)+0.2414*pw(x,-1)+130.3*x
-2275.29-644.73*ln(x)+17659.00*x-93478.9*pw(x,2)+261998.9*pw(x,3)
201.796+60.38*ln(x)-0.004578*pw(x,-2)+1.2024*pw(x,-1)-81.89*x
188.022+47.12*ln(x)+0.000105*pw(x,-2)+36.10*x+185.93*pw(x,2)
191.794+43.85*ln(x)+0.0007*pw(x,-2)+0.1942*pw(x,-1)+101.46*x
383.414+108.83*ln(x)-0.00605*pw(x,-2)+1.8194*pw(x,-1)+550.4*x
182.344+48.27*ln(x)-0.001404*pw(x,-2)+0.5912*pw(x,-1)+64.98*x
184.659+0.2953*pw(x,-1)+165.83*x-599.85*pw(x,2)+1904.17*pw(x,3)
199.744+43.24*ln(x)+0.001304*pw(x,-2)+0.0746*pw(x,-1)+105.59*x
377.751+96.93*ln(x)-0.002025*pw(x,-2)+1.0649*pw(x,-1)+655.5*x
242.794+77.8*ln(x)-0.007748*pw(x,-2)+1.866*pw(x,-1)+20.25*x

Если функции $\Phi(T)$ для соединений отсутствуют, то можно вместо них ввести любую «нулевую» функцию, например $x*0$.

8) При определении «стоимости» реакций вводятся стоимости для каждого соединения в порядке их расположения.

На компьютере должна быть установлена программа Delfie. При открытии программного файла «Project.exe» на экране появляется окно, приведенное на рис. 1.

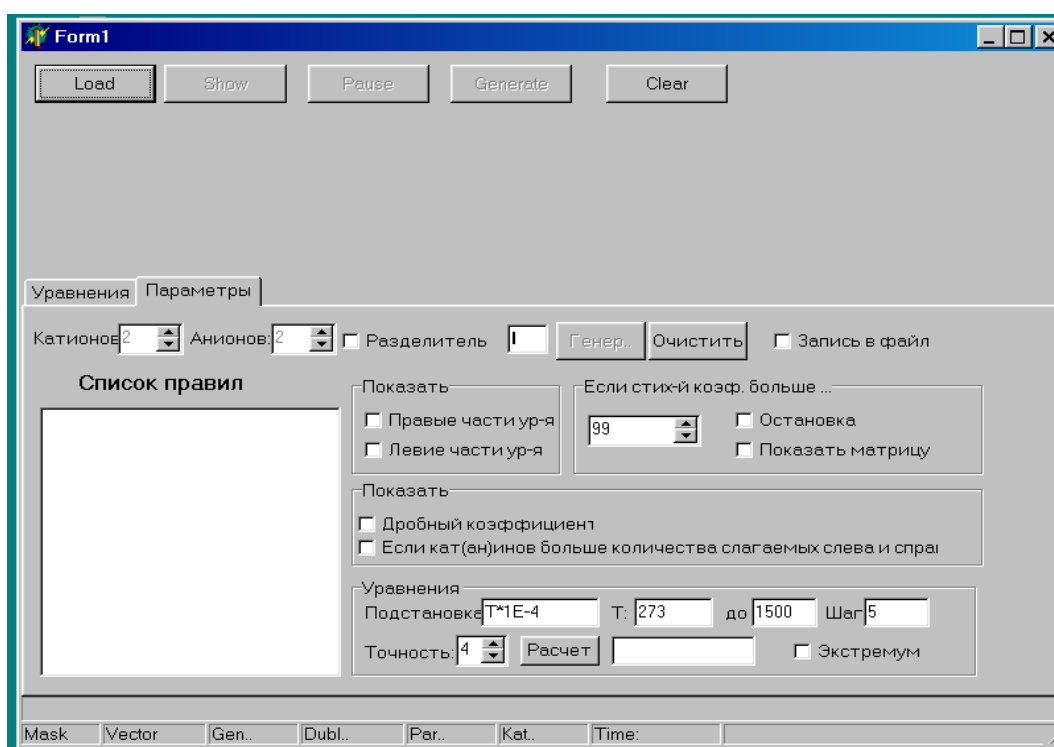


Рис. 1. Экран при запуске компьютерной программы

После нажатия на «Load» программа попросит загрузить исходную информацию. Загрузка осуществляется указанием пути на место расположения файла, где хранится информация, например, C://«Проба».

Программа позволяет получить описание уравнений термохимических реакций, протекающих в ограничивающих системах, входящих в МКС, или во всей МКС, устанавливая соответствующие количества катионов и анионов в окне «Параметры». Указав количество катионов и анионов, программа выдаст химические реакции в соответствующих системах, входящих в МКС. Например, установив 4 катиона и 2 аниона, получим всевозможные реакции, протекающие в пятикомпонентной взаимной системе.

Если исходная информация загружена, то кнопка генерации масок (00, 11, 01, 000, 111 и т. д.) «Генер.» активна (см. рис. 1). Маски генерируются автоматически. Нажав на кнопку «Генер.», их можно задавать и вручную, набирая с клавиатуры. В масках «0» означает отсутствие связей, то есть метастабильную диагональ МКС, а «1» – наличие связи, то есть стабильную диагональ в геометрическом изображении МКС. Маска «01-11» допускает наличие в левой части уравнений одного из компонентов со стабильной диагонали в геометрическом изображении МКС. Отмена заданных масок производится нажатием кнопки «Очистить» на экране программы (см. рис. 1 и 2).

Например, для указанной выше пятикомпонентной взаимной системы $A, B, C, D // X, Y$ при установке данных: катионов – 4, анионов – 2, масок 0-1, 00-11, 01-11, $T = 500$ К, для которой надо рассчитать тепловые эффекты реакции, отдельно показать левые и правые части и т. д. Экран будет выглядеть, как на рис. 2.

Для вывода программой отдельно правых и левых частей уравнений, необходимо поставить галочки в окне «Правые части ур-я» и «Левые части ур-я» (см. рис. 2).

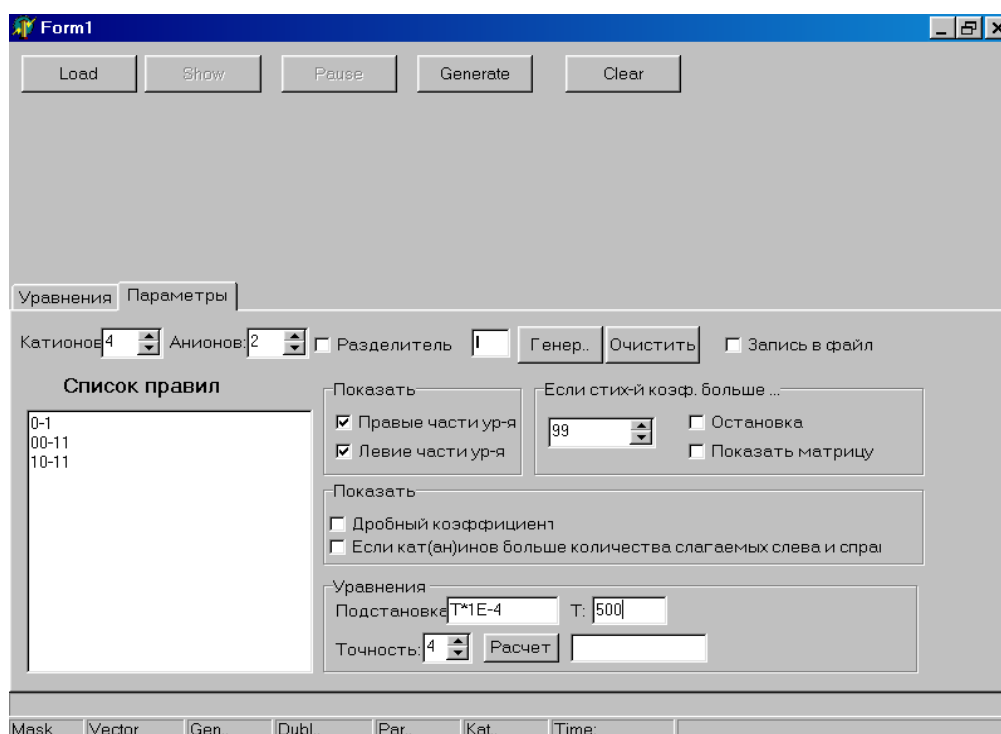


Рис. 2. Экран программы при загрузке входной информации и задании условий выявления уравнений реакций

В окне «Т» необходимо установить температуру, при которой протекают реакции и рассчитать тепловые эффекты. В окне «Точность» указывается число знаков после запятой, т.е. точность расчета тепловых эффектов. Для получения значений тепловых эффектов реакций при стандартных условиях устанавливают температуру $T = 298,15$ К.

При определении температур, при которых тепловые эффекты реакций имеют максимальные значения, устанавливают на экране программы в окне «До» температуру, до которой будут рассчитываться тепловые эффекты. На экране программы в окне «Шаг» также устанавливается шаг расчета значений тепловых эффектов (см. рис. 1).

Расстановка стехиометрических коэффициентов уравнений осуществляется программой решением систем линейных алгебраических уравнений (СЛАУ), составлением балансов ионов, входящих в соединения. Как правило, в составленных таким образом СЛАУ неизвестных бывает больше, чем число уравнений. Поэтому для решения таких СЛАУ в программе устанавливается верхний предел, до которого лишним неизвестным будут присваиваться значения до получения первого правильного решения СЛАУ. Если, например, на экране программы установлена цифра «99» (см. рис. 2), то лишним неизвестным программа будет поочередно присваивать значения до 99 до получения первых решений СЛАУ. Если система при присваивании лишним неизвестным значений до указанного верхнего предела не будет иметь решения, то программа исключает такие реакции. В программе верхний предел можно указать любой без ограничений.

Если установить галочку на «Разделитель» (см. рис. 1, 2), программа выдает отдельно в отдельных графах левые части, правые части, тепловые эффекты химических реакций и температуры T , при которых тепловые эффекты достигают максимальных значений. Это облегчает работу по анализу и обработке полученных реакций.

После загрузки исходной информации и задания масок необходимо нажать на кнопку «Generate». После этого программа начинает «генерировать» всевозможные ре-

акции с указанием тепловых эффектов, и результаты выводятся на экран (см. рис. 3). Там же дается информация о количестве левых, правых частей и самих уравнений химических реакций.

Результаты записываются в отдельный файл при установке галочки на «Записать в файл».

При загрузке исходной информации, приведенной выше (матрицы, функций зависимости теплот образования условных соединений от температуры, числе катионов 4, анионов 2, масках «0-1», «00-11» и «10-11», температуре 500 К, см. рис. 2), и нажатии кнопки «Generate» на экране программы, программа выдает 38 термохимических реакций в виде, изображенном на рис. 3. Там же указываются расчетные значения тепловых эффектов реакций при $T = 500$ К и температуры T , при которых реакции достигают максимальных значений тепловых эффектов (см. рис. 3).

Form1

Load Show Pause Generate Clear

Уравнения Параметры

2CX2 + 6DY + 4ABX2 + A2XY = B2Y + 3A2Y + 6DX2 + C2XY -290,77 T=895,00
A2X2 + DY + 4ABX2 + 8ACY2 = 2B2Y + 7A2Y + DX2 + 8C2XY +1668,01 T=550,00
3B2Y + 4A2X2 + DX2 + 2C2XY = DY + 6ABX2 + 2ACY2 -659,03 T=855,00
A2X2 + 8CY + DY + 2ABX2 = 3B2Y + 2A2Y + DX2 + 4C2XY -1423,22 T=895,00
2B2Y + 2DX2 + 3A2XY + C2XY = 2DY + ABX2 + 2ACY2 -720,23 T=500,00
B2Y + 3A2Y + 2DY + 2C2XY = 2DX2 + 2ABX2 + 4ACY2 -447,09 T=895,00
B2Y + 2A2X2 + DY + 2C2XY = DX2 + 2ABX2 + 2ACY2 -361,72 T=895,00
B2Y + 2A2Y + 2CY + DX2 = DY + 2ABX2 + 2ACY2 -934,61 T=500,00
2B2Y + 3A2Y + 2CX2 + 2DX2 = DY + 4ABX2 + 2ACY2 -1353,13 T=500,00
B2X2 + DY + 2ABX2 + 4ACY2 = 2B2Y + 3A2Y + DX2 + 4C2XY +996,03 T=500,00
2B2X2 + DY + 2ACY2 = 2B2Y + A2Y + DX2 + 2C2XY +679,16 T=500,00
B2X2 + 3A2Y + DY + 4C2XY = DX2 + 2ABX2 + 4ACY2 -4592,13 T=895,00
2B2X2 + 3A2Y + DX2 + 2C2XY = DY + 4ABX2 + 2ACY2 -297,37 T=500,00
B2X2 + 2A2X2 + 2DY + 2C2XY = 2DX2 + 2ABX2 + 2ACY2 -167,29 T=895,00
CX2 + 7CY + DY + 2ABX2 = 3B2Y + A2Y + DX2 + 4C2XY -1434,35 T=895,00
8CX2 + 8DY + 2ABX2 = 3B2Y + A2Y + 8DX2 + 4C2XY -1017,63 T=895,00
B2Y + 2CX2 + DY + 2A2XY = DX2 + ABX2 + 2ACY2 -717,05 T=895,00
B2Y + 3A2X2 + 4CY + 3DY = DX2 + 2ABX2 + 4ACY2 -2215,78 T=895,00

Mask 3/3 10-11 Vector 28/38 Gen.. 100% Лев.. 36/0 Прав.. 4 Урав.. 38 Time: 0-0:00:03

Рис. 3. Экран программы после выявления термохимических уравнений реакций, протекающих в системе $A, B, C, D // X, Y$ при $T = 500$ К

Программа апробирована на конкретных взаимных системах $Li, Na, Ca, Ba // F, MoO_4$ и $Li, Na, K, Mg // F, Cl, Br, SO_4$ [4, 7, 8].

Программу [1] можно использовать для выявления энергоемких термохимических реакций в многокомпонентных системах для их использования в тепловых аккумуляторах [8, 9] и для сравнительного анализа вариантов комбинированного энергоснабжения потребителей по нескольким критериям [10, 11].

Таким образом, с помощью программы можно получать химические реакции во взаимных многокомпонентных системах независимо от компонентности при разных температурах с указанием тепловых эффектов, что позволяет прогнозировать направ-

ления протекания процессов при заданных температурах, можно определять температуру, при которой реакция обладает максимальным тепловым эффектом. Программа также позволяет при вводе исходной информации о вредных выбросах предприятий и организаций, их термодинамических характеристиках и матрицы смежности прогнозировать развитие экологической ситуации в регионе в зависимости от температуры.

Литература

1. Бабаев Б.Д., Халиллуллаев 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.
2. Бабаев Б.Д., Халиллуллаев Г.М. Описание термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах в зависимости от температуры программой ЭВМ // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения. Материалы Всероссийской научной конф. – Махачкала: ДГУ, 2008. – С. 74–75.
3. Бабаев Б.Д. Программа выявления и описания термохимических реакций, протекающих в многокомпонентных взаимных системах. XIII Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 27 сентября – 1 октября 2004 г. // Тез. докл. – 2004. – Т. 1. – С. 99–100.
4. Бабаев Б.Д. Разработка и исследование энергосистем на основе возобновляемых источников с фазопереходным аккумулированием тепла: дис. ... докт. тех. наук. – М.: РГБ, 2016. – 345 с. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.jiht.ru/>
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / под ред. В.П. Глушко. – 3-е изд. – М.: Наука, 1978. – Т. I, кн. 1. – 495 с.
6. 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.
7. Магомедов М.М. Комплексная методология разработки фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных систем: дис. ... канд. хим. наук. – М.: РГБ, 2000. – 167 с.
8. 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.
9. Бабаев Б.Д. Программа выявления энергоемких термохимических реакций в многокомпонентных системах для теплового аккумулирования // Возобновляемая энергетика. Прикладные аспекты разработки и практического использования: мат-лы Межд. конф. (г. Черноголовка, 30 июня – 2 июля 2014 г.) – М.: ОИВТ РАН, 2014. – С. 37–41.
10. Бабаев Б.Д. Методика сравнительного анализа вариантов комбинированного энергоснабжения по нескольким критериям // Энергетик. – 2016. – № 5. – С. 19–22.
11. Ефимов Н.Н., Безуглов Р.В., Папин В.В., Копица В.В., Дьяконов Е.М., Гапоненко А.М., Бабаев Б.Д., Денисова И.А. Оптимизация конструктивных и режимных параметров микроэнергостановки // Известия высших учебных заведений. Электромеханика. – 2019. – Т. 62, № 5. – С. 75–81.

Поступила в редакцию 30 октября 2019 г.

UDC 541.123.6; 543.226

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-1-86–92

Software for Temperature Dependencies of Thermochemical Reaction Equations in Multicomponent Systems

B.D. Babaev

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

The article describes the procedure for working with the developed computer program to identify and describe the thermochemical equations of reactions occurring in multicomponent systems (to emphasize the universality of the program, instead of chemical compounds, the letter designations of cations and anions are given) depending on the temperature. The program has been tested on real multicomponent systems. It also allows predicting the development of the ecological situation in the region depending on temperature.

Keywords: software, the procedure for working with a computer program, multicomponent systems, thermochemical reactions, temperature dependence.

Received 30 October 2019